वर्ष : सप्तम अंक : प्रथम जुलाई 1989

प्राथमिक शिक्षक

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्
NATIONAL COUNCIL OF EDUCATIONAL RESEARCH AND TRAINING

भारतीय आधुनिक शिक्षा
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद् की एक त्रैमासिक पत्रिका है, जिसके कुछ प्रमुख स्तंभ इस प्रकार हैं :

शिक्षा दर्शन, शिक्षा मनोविज्ञान, वर्तमान शिक्षा की समस्याएं, पाठ्यक्रम एव प्राविधि संबंधी नवीन विकास, अंतर्राष्ट्रीय शिक्षा जगत, विभिन्न राज्यो मे शिक्षा की स्थिति, शिक्षा शास्त्रियो से भेंट वार्ता, नवाचार, पाठको के पत्र, पुस्तक समीक्षा।

लेखको से निवेदन है कि रचनाए भेजते समय इस बात का ध्यान रखें कि रचना डबल स्पेस मे टाईप की हुई अथवा साफ लिखी हुई हो। रचना की दो प्रतिया भेजें। रचना के अन्त मे रचनाकार के हस्ताक्षर आवश्यक हैं। रचना भेजते समय यह अवश्य सूचित करें कि प्रेषित रचना अप्रकाशित/अप्रसारित है।

प्रकाशित रचनाओ पर परिषद् के नियमानुसार पारिश्रमिक देने की व्यवस्था है।

प्रधान संपादक
राजेन्द्रपाल सिह

अकादमिक संपादक
द्वारिका नाथ खोसला

संपादक
गुरचरण लाल आनद

उत्पादन सहायक
राजेन्द्र चौहान

एक प्रति : 4 रुपये

वार्षिक मूल्य : 16 रुपये

सम्पादकीय सम्पर्क :

प्रधान सम्पादक, पत्रिका प्रकोष्ठ
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्
10-बी, इन्द्रप्रस्थ एस्टेट
नई दिल्ली-110002

भारतीय आधुनिक शिक्षा

वर्ष : सप्तम / अंक : प्रथम / जुलाई 1989

त्रैमासिक प्रकाशन

इस अंक के आकर्षण

1 सर्जनशीलता एव व्यक्तित्व सम्बद्धता : डा० बीना श्रीवास्तव

7 उत्तर प्रदेश के सीमान्त एव पर्वतीय जनपदो के संदर्भ मे राजतन्त्र एव प्रजातन्त्र मे शिक्षा का विकास : सुनीता थपलियाल
· आर० सी० नौटियाल

15 उपभोक्ता शिक्षा . डा० दिव्या नागर

21 डेल्टा स्तरों पर विद्यार्थियो की शैक्षिक एवं व्यावसायिक रुचियों का अन्वेषण तथा उसका उनके भावी पाठ्यक्रमों हेतु अभिप्राय
: डा० (श्रीमती) विमलेश गौतम

28 समुदाय सह-कार्य एवं शिक्षक : डा० अमरनाथ दत्त गिरि

32 संस्कृत शिक्षण के उद्देश्य : सिद्धान्त व शिक्षण सूत्र डा० सत्यदेव सिंह

40 प्राथमिक एव माध्यमिक शिक्षक प्रशिक्षणार्थी— एक समायोजनात्मक अध्ययन
: बिजेन्द्र प्रसाद उनियाल

45 ग्रामीण लड़कियो की उच्च शिक्षा मे बाधक तत्व—एक अध्ययन
· अनिता रस्तोगी

49 विद्यालयो में बच्चों के लिए योग शिक्षा : योगाचार्य बी०के०एस० आयंगार

53 शिक्षण प्रक्रिया का सामाजिक मनोविज्ञान : कपिल देव मिश्र

56 पुस्तक समीक्षा

पाठकों के पत्र

भारतीय आधुनिक शिक्षा में छप लेखों पर पाठकों की प्रतिक्रियाएं आमंत्रित है। यथा-स्थान इन्हें प्रकाशित करने का प्रयास किया जाएगा।

सर्जनशीलता एवं व्यक्तित्व-सम्बद्धता

डा० बीना श्रीवास्तव

प्रशिक्षण विभाग
श्री दुर्गा जी स्नातकोत्तर महाविद्यालय
चण्डेश्वर, आजमगढ

द्वितीय विश्वयुद्ध के पश्चात ही मनोवैज्ञानिक व्यक्ति मे निहित उस अद्‌भुत योग्यता एव शक्ति के शोध के लिए प्रेरित हुआ जिसके द्वारा व्यक्ति नये आविष्कार करता है। यही अद्‌भुत योग्यता 'सर्जनशीलता' है जो न्यूनाधिक मात्रा मे समस्त प्राणियो मे विद्यमान है। इस शब्द का प्रयोग किसी विशेष क्षेत्र मे दुर्लभ एवं अद्वितीय प्रतिभा को इगित करने के लिये किया जाता है, यही सर्जनात्मक योग्यताये इसकी सर्जनशीलता को व्यक्त करने का साधन है।

सर्जनशीलता एक ऐसा प्रत्यय है जिसमे सोद्देश्य कल्पना की जाती है जैसे कहानी, कला, अन्वेषण, इसमे प्रतिबिम्बों, कल्पनाओ, बिम्बो या विचारों का ऐसा प्रतिमान या तारतम्य होता है जो किसी समस्या के समाधान मे सहायक होता है। किसी समस्या के नए-नए समाधान ढूढने या कलात्मक अभिव्यक्ति के नए-नए रूप खोजने की योग्यता ही सर्जनशीलता है, इसमे व्यक्ति की रचनात्मक प्रवृत्ति को अभिव्यक्ति मिलती है, इसमे व्यक्ति की आत्माभिव्यक्ति तथा आगे बढ़कर कार्य करने की विशेषताये सन्निहित रहती है।

सामान्यतया लोगो का यह विश्वास है कि सर्जनशील व्यक्ति दूसरे व्यक्तियो से भिन्न होते हैं क्योकि उनके व्यक्तित्व मे ऐसी विशेषताएं पायी जाती हैं जो सर्जनात्मक उत्पादन के लिए प्रेरणात्मक होती है। सर्जनशीलता से सबधित अनुसधानो के सर्वेक्षण से यह ज्ञात होता है कि व्यक्तित्व परिवर्त्य किसी प्रकार सर्जनशीलता से अवश्य ही सबधित है। इसे अनेक परिवर्त्यो से सबंधित करने का प्रयास किया गया है। परन्तु यह व्यक्तित्व गतिकी (पर्सनालिटी डायनेमिक्स) से घनिष्ठ रूप से सबंधित है। शील गुणो की बहु प्रारूप जटिलता के कारण अनेक अनुसधानकर्त्ता इस परिवर्त्य की ओर आकर्षित हुए है, उन्होने सर्जनात्मक उपलब्धियो तथा व्यक्तित्व कारको मे सह-सम्बन्ध ज्ञात किया है। सर्जनात्मक चिंतन योग्यताओं के मापन मे प्राप्त सतत और आवर्ती (परसिसटेन्ट) सकेतो से यह स्पष्ट होता है कि सर्जनात्मक-निष्पादन और व्यक्तित्व कारको मे घनिष्ट सह-सबध है (गिलफोर्ड, क्राइस्टेनसेन, फ्रिक एव मेरीफील्ड 1957)। अनुसधानकर्ताओ टारेन्स (1957), बेरगम एव कपूर (1977), हेल्सन एव क्रचफील्ड (1970) आदि ने विभिन्न आयु के परीक्षार्थियों को लेकर सर्जनशीलता एव व्यक्तित्व कारको के सम्बन्ध का पता लगाया है परन्तु अनुसधानकर्ताओ ने हाई स्कूल स्तर (11 से 18 वर्ष) के विद्यार्थियो पर कैटेल हाई स्कूल व्यक्तित्व प्रश्नावली का प्रयोग करके सर्जनशीलना और विभिन्न व्यक्तित्व कारको मे सह-सम्बन्धो का क्रमबद्ध अध्ययन नही किया है। चूंकि व्यक्तित्व परिवर्त्यो की सज्ञानात्मक प्रक्रियाओ जैसे प्रत्यक्षीकरण, चिन्तन, सम्प्रत्यय निर्माण एव समस्या समाधान की प्राप्ति मे महत्वपूर्ण भूमिका है, इसलिए यह कहा

सामान्यतया लोगों का यह विश्वास है कि सर्जनशील व्यक्ति दूसरे व्यक्तियों से भिन्न होते हैं क्योंकि उनके व्यक्तित्व मे ऐसी विशेषताए पाई जाती है, जो सर्जनात्मक उत्पादन के लिए प्रेरणात्मक होती है। सर्जनशीलता से संबंधित अनुसंधानों के सर्वेक्षण से यह ज्ञात होता है कि व्यक्तित्व परिवर्त्य किसी न किसी प्रकार सर्जनशीलता से अवश्य ही सबंधित है। इसे अनेक परिवर्त्यो से सबधित करने का प्रयास किया गया है। परन्तु यह व्यक्तित्व गतिकी (पर्सनालिटी डायनेमिक्स) से घनिष्ठ रूप से संबंधित है। शील गुणो की बहु प्रारूप जटिलता के कारण अनेक अनुसंधानकर्ता इस परिवर्त्य की ओर आकर्षित हुए हैं और उन्होंने मर्जनात्मक उपलब्धियों तथा व्यक्तित्व कारकों मे सह-सम्बन्ध ज्ञात किया है।

जा सकता है कि व्यक्ति के व्यक्तित्व लक्षण उसे वस्तुओ, परिस्थितियो तथा उनके सम्बद्ध लक्षणो को समझने के लिए तैयार करते है, जब हम व्यक्ति के व्यक्तित्व का अवलोकन इस प्रत्यक्षीकरण रूपी झरोखे से करते है, तो यह अनुमान सहज होता है कि व्यक्तित्वशील गुण सर्जनात्मक योग्यताओ से घनिष्ठतम रूप से सम्बन्धित होंगे और सर्जनात्मक योग्यताओ को व्यक्ति के व्यक्तित्व को प्रभावित करना चाहिए। इसी दृष्टिकोण से बालक के विभिन्न व्यक्तित्व घटको एव सर्जनशीलता मे, प्रकार्यात्मक सह-सम्बन्ध ज्ञात करने का प्रयास किया गया है।

परीक्षण विधि

प्रतिदर्श : हाई स्कूल स्तर के 640 छात्रो का चयन किया गया, उन पर कैटेल हाई स्कूल व्यक्तित्व प्रश्नावली को प्रशासित करके उनके व्यक्तित्वशील गुणो के आधार पर विभिन्न उपसमूहो मे विभक्त किया गया, तदुपरान्त उन पर पासी सर्जनशीलता परीक्षण को प्रशासित किया गया।

परीक्षा : 1. कैटेल हाई स्कूल व्यक्तित्व प्रश्नावली।
2. पासी सर्जनशीलता परीक्षण।

परिणाम एवं व्याख्या

अनुसधान समस्या के स्पष्टीकरण हेतु प्राप्त प्रदत्त का साख्यकीय विश्लेषण किया गया। तालिका मे प्राप्त मध्यमान निष्पादन के अन्तर के साख्यिकीय महत्व को देखने के लिए टी परीक्षण का प्रयोग किया गया। प्राप्त टी मूल्य अधोलिखित तालिका मे प्रस्तुत हैं :

तालिका 1

सर्जनशीलता परीक्षण पर विभिन्न व्यक्तित्व कारकों के परीक्षार्थियों के मध्यमान निष्पादन

व्यक्तित्व कारक	उच्च स्टेन प्राप्तकर्ता		निम्न स्टेन प्राप्तकर्ता		टी मूल्य	सार्थकता
	मध्यमान	प्रा० वि०	मध्यमान	प्रा० वि०		स्तर
ए—अल्पभाषी प्रति बहिर्गामी	197	25-76	105-85	24-78	27-96	·01
बी—अति बुद्धिमान प्रति मन्द	196-81	29-70	104-50	20-21	28-14	·01
सी—भाव प्रधान प्रति भाव शून्य	206-75	25-31	144-32	28-34	17-99	·01
डी —अप्रदर्शनशील प्रति उत्तेजनशील	197-5	26-39	104-93	24-22	28-14	·01
ई—विनम्र प्रति प्रभुत्व पूर्ण	197-58	27-86	105-47	28-75	25-21	·01
एफ—सौम्य प्रति उत्साही	197-83	29-65	105-72	28-34	24-63	·01
जी—स्वार्थ साधक प्रति कर्त्तव्यनिष्ठ	197-83	28-01	106-16	27-98	25-39	·01
एच शर्मीला प्रति साहसी	197-49	28-65	194-44	25-69	26-51	·01
आई - कठोर मनस्क प्रति कोमल मनस्क	104-83	25-38	196-95	22-34	29-91	·01
जे— उत्साही प्रति सतर्क	196-71	22-64	106-88	25-38	28-95	·01
ओ—स्वाश्वस्त प्रति चिंतित	184-6	20-89	87-98	29-84	29-01	·01
क्यू 2—समूह निर्भरता प्रति आत्म पर्याप्ति	192-84	22-84	94-32	20-84	34-09	·01
क्यू 3—अनियन्त्रित प्रति नियन्त्रित	192-2	25-16	99-12	28-45	26-9	·01
क्यू 4—शिथिल प्रति व्यग्र	196-02	27-46	103-9	25-35	27-03	·01

व्यक्तित्व कारक 'ए' (अल्पभाषी प्रति बहिर्गामी) के सबध मे सर्जनशीलता परीक्षण पर अल्पभाषी परीक्षार्थियो के प्राप्ताक बर्हिगामी की तुलना मे कम है जिससे इस तथ्य की ओर सकेत मिलता है कि जो बालक अल्पभाषी, अनासक्य, निर्लिप्त, विलग और शुष्क होते हैं, सर्जनशीलता परीक्षण पर उनका प्राप्ताक उन बलको की उपेक्षा कम होता है जो सहृदय, बर्हिगामी, आरामपसन्द और सहभागी होते हैं। सहृदय व्यक्तियो के सर्जनशील होने का मुख्य कारण यह है कि वे अपनी ही समस्याओ मे सदा उलझे नही रहते है वरन उनका ध्यान अपने समाज तथा पूरी मानवता की समस्याओ पर रहता है। जो कुछ अपने लिए चाहते है उसमे अधिक वे दूसरो के लिए चाहते है। यह विशेषता सभी सर्जनशील व्यक्तियो, कवियों वैज्ञानिको आदि मे पायी जाती है। सर्जनशील व्यक्ति जीवन की महत्वपूर्ण समस्याओ का समाधान ढूढते है और मानवता के गीत गाते है। बिना किसी अन्त प्रेरणा के सर्जनात्मक कार्य नही हो सकता। इस प्रकार सहृदयता सर्जनशीलता को सरलीकृत करती है। बेनजानसन ने स्वय इसे सफलता का चिन्ह (साइन आफ सक्सेस) माना है तथा रोमान्टिक चित प्रकृति के लिये सहृदयता को आवश्यक माना है।

व्यक्तित्व कारक 'बी' (मन्दबुद्धि प्रति बुद्धिमान) के सन्दर्भ मे सर्जनशीलता परीक्षण पर बुद्धिमान बालको के प्राप्ताक अधिक है जिसके आधार पर यह कहा जा सकता है कि जो बालक तेजस्वी, अति बुद्धिमान, तथा उच्च शैक्षिक मानसिक क्षमता वाले होते हैं, तथा अमूर्त चिन्तन करते है, वे उन बालको की तुलना मे अधिक सर्जनशील होते है, जो मद बुद्धि के होते हैं, मूर्तचिन्तन करते हैं तथा जिनमे निम्न शैक्षिक मानसिक योग्यता पायी जाती है। प्राप्त परिणाम रो (1953), कैटिल एव ड्रेवडहाल (1955), बेवरिज (1957), गाफ (1961) के परिणाम का समर्थन करता है। सर्जनशीलता के लिए उत्तम बौद्धिक योग्यता का होना आवश्यक है। चूकि बुद्धिमान व्यक्तियो मे अधिक कल्पनात्मक शक्ति पायी जाती है और सर्जनशीलता मे व्यक्ति अपनी कल्पनात्मक शक्तियो का अधिक प्रयोग करता है इसलिए बुद्धिमान व्यक्ति सर्जनशील अवश्य ही होगा। वर्डसवर्थ के अनुसार "इट गिव्स अ प्रेशस सीइग टू द आई" किसी लेखक ने सत्य ही कहा है कि धनी व्यक्ति वही है जो कल्पना के क्षेत्र मे धनी हो, सर्जनशील व्यक्तियो मे प्रतिभा रचना शक्ति (इमेज मेकिग फैकेल्टी) बहुत ही विकसित होती है। इसी आधार पर एक सर्जनशील लेखक असर्जनशील लेखक से भिन्न हो जाता है क्योकि उसको अपनी अभिव्यक्ति पर निपुणता नही होती है—जैसा कि टी० एस० इलियट ने लिखा है "सेन्सिबिलिटी चेन्जेज फ्राम जेनरेशन टू जेनरेशन बट एक्सप्रेशन इज चेन्जड ओनली बाई ए मैन आफ जीनियस"।

व्यक्तित्व कारक 'सी' (भाव प्रधान प्रति भाव शून्य) के सदर्भ मे यह सकेत प्राप्त होता है कि ऐसे व्यक्ति जिनमे अति अहम शक्ति पायी जाती है, प्रतिकूल एव अनुकूल सभी प्रकार की परिस्थितियो मे अपने अहम को अक्षुण बनाये रखने की योग्यता रखते है, सवेगत: स्थिर एव परिपक्व होते है तथा वास्तविकता का सामना करते हैं, अधिक सर्जनशील होते हैं। प्रत्येक लेखक अहवादी (इगोइस्ट) होता है। जो कहता है, विश्वास से कहता है, और वह चाहता है कि समाज उसे मान्यता दे। ऐसा न होने पर उपकृत उत्कर्ष (इन्जोर्ड मेरिट) की भावना उत्पन्न होती है। ठीक इसके विपरीत जिन बालको पर भावनाओ का अधिक प्रभाव पडता है तथा जिनमे न्यून अहम शक्ति की भावना पायी जाती है, वे कम सर्जनशील होते है। प्राप्त परिणाम कैटल एवं ड्रेवडहाल (1955) के परिणाम का समर्थन करता है।

व्यक्तित्व कारक 'डी' (अप्रदर्शनशील प्रति उत्तेजनशील) के सदर्भ मे सर्जनशीलता परीक्षण अप्रदर्शनशील विद्यार्थियों की तुलना मे उतेजनशील विद्यार्थियो की श्रेष्ठता को प्रदर्शित करती है। जिसका तात्पर्य यह है कि सर्जनशील व्यक्ति उत्तेजनशील होते हैं तथा इनमे अधीरता, असयमितता, एव अतिसक्रियता अधिक पायी जाती है तथा ऐसे व्यक्ति कार्योन्मुख होते हैं। ऐसे व्यक्ति अपने ही मार्ग पर चलते है तथा परिस्थितियो से समझौता नही करते हैं। इसलिए वे उत्तेजनशील होते है। अपने दृष्टीकोण एव अभिव्यक्ति मे असयमित (अनरिस्ट्रेण्ड) होते हैं। कलात्मक अभिनय (इमैजिनेटिव प्ले) के लिए व्यक्ति का असयमित होना आवश्यक है। सर्जनशील व्यक्ति सयमित (रिस्ट्रेण्ड) नहीं हो सकता और अपने कार्य का अनुमोदन चाहता है। जबकि असर्जनशील व्यक्तियो का स्वभाव श्लेषमीय होता

है, वह व्यक्ति अप्रदर्शनशील, विचारक, निष्क्रिय एव गरिष्ठ होते हैं। ऐसे स्वभाव के व्यक्ति सामान्यतया शान्त रहते है, तथा इनके सवेगो का उद्दीपन शीघ्र नही होता।

व्यक्तित्व कारक 'ई' (विनम्र प्रति प्रभुत्व) के सदर्भ मे सर्जनशीलता परीक्षण 'विनम्र' वालको की तुलना मे प्रभुत्व बालको की श्रेष्ठता को प्रमाणित करता है, जिसका तात्पर्य यह कि विनम्र, अभिभवी (सबमिसिव), आज्ञाकारी, सौम्य, समजनशील, तथा आसानी से किसी की बात मान जाने वाले व्यक्तियो मे सर्जनात्मक योग्यता कम मात्रा मे पायी जाती है। अभिभव एक मूल प्रवृत्ति है जिसके उद्दीपन से व्यक्ति की सुझावग्रह्यता बढती है। जबकि प्रभुत्व, स्वाग्रही आक्रामक प्रतिस्पर्धा एव हठी व्यक्तियो मे सर्जनशीलता की मात्रा अधिक होती है। स्वाग्रह एक मूल प्रवृत्ति है जिसे उन समाजीय स्थितियो से उत्तेजना मिलती है जिनमे व्यक्ति अपने आपको दूसरो से अधिक महत्वपूर्ण एव प्रभावशाली समझता है। उच्च मानसिक योग्यता विभा पर व्यक्ति का स्वाग्रही एव प्रतिस्पर्धी होना आवश्यक है। ऐसे व्यक्तियो की विचार प्रक्रिया (थाट प्रासेस) अधिक विकसित होती है। वह अपनी कृतियो के महत्व से अवगत होते है चाहे उन्हे प्रशसा न मिले। शेक्सपियर का कथन है 'इज इट ए वर्ल्ड टु हाइड वरचूज इन ?' प्राप्त परिणाम (माइडन 1959, मासलो 1962, बैरन 1953, जोशी 1973, गक्खर 1975) के परिणाम का समर्थन करता है।

व्यक्तित्व कारक 'एफ' (सौम्य प्रति उत्साही) के सन्दर्भ मे सर्जनशीलता परीक्षण पर उत्साही विद्यार्थियो के प्राप्ताक सौम्य की तुलना मे अधिक है जिससे यह सकेत प्राप्त होता है कि सर्जनशीलता परीक्षण पर उन्ही छात्रो के प्राप्ताक अधिक है जिनमे उत्साह, बेफिक्री, तीक्षणता, प्रवीणता, प्रफुल्लता, सामाजिकता, जीवतता, और विश्वसनीय व्यवहार पाया जाता है। सर्जनशील व्यक्ति बेफिक्र (हीडलेस) होते हैं वे सामाजिक मानको को स्वीकार नही करते हैं। उनके अपने नियम होते है जिनका वे अनुसरण करते हैं। वे प्रतिबधित नही रहना चाहते, सौम्य और गम्भीर व्यक्तियो मे सर्जनशीलता की कम मात्रा पाई जाती है। प्राप्त परिणाम कैटल एव ड्रेवडहाल (1955), ड्रेवडहाल एव कैटेल (1958), काम, कैटेल एव बूचर (1968) के परिणाम का समर्थन करता है।

व्यक्तित्व कारक 'जी' (स्वार्थसाधक प्रति कर्त्तव्यनिष्ठ) के सदर्भ मे सर्जनशीलता परीक्षण पर कर्त्तव्यनिष्ठ का मध्यमान स्वार्थ साधक से श्रेष्ठ है जिससे यह सकेत प्राप्त होता है कि कर्त्तव्यनिष्ठ, गंभीर सतुलित, नैतिकतावादी अध्यवसायी, दृढ एव प्रबल श्रेष्ठ अहम शक्ति वाले व्यक्तियो मे स्वार्थ साधक तथा दुर्बल श्रेष्ठ अहम शक्ति वाले व्यक्तियो की अपेक्षा अधिक सर्जनात्मक योग्यता पाई जाती है। श्रेष्ठ अहम के व्यक्ति अपने अन्त करण के अनुसार कार्य करना चाहते है, उन्हे आदेश (डिक्टेट) नही किया जा सकता, वे अपने नियमो पर दृढ रहते है, वे नीतिवादात्मक (मारलेस्टिक) होते है। सर्जनशील व्यक्ति उच्च नीति परक मानदण्ड (इथिकल स्टैण्डर्ड) को लागू करना चाहते है उनके लिए समाज के आदर्शो का विकास आवश्यक होता है जिससे मानवता के लक्ष्य को प्राप्त किया जा सके।

व्यक्तित्व कारक 'एच' (शर्मीला प्रति साहसी) के सदर्भ मे सर्जनशीलता परीक्षण पर साहसी बालक शर्मीले बालको की तुलना मे अधिक सर्जनशील प्राप्त हुए है, सर्जनशील व्यक्तियो मे साहस तथा भाव शून्यता पाई जाती है और वे सामाजिक रूप से निडर होते है। ऐसे व्यक्ति जोखिम लेते है और जोखिम पूर्ण वातावरण तैयार करते है। उनकी जो भी आलोचनायें होती हैं, उनसे अधिकतर प्रभावित नही होते है। परिस्थितिया जैसी भी हो उनका सामना करने को तैयार रहते हैं जबकि शर्मीले सकोची, भीरू तथा सवेदनशील व्यक्तियो मे सर्जनशीलता का अभाव पाया जाता है (बीजवर्ग एवं स्प्रिगर 1961, हाल्पिन इत्यादि 1974, कैटेल एवं ड्रेवडहाल 1955, ड्रेवडहाल एव कैटेल 1957, काम, कैटेल एव बूचर 1967)।

व्यक्तित्व कारक 'आई' (कठोर मनस्क प्रति कोमल मनस्क) के सदर्भ मे सर्जनशीलता परीक्षण पर कठोर मनस्क के बालकों की तुलना मे कोमल मनस्क के बालको मे सर्जनात्मक योग्यता अधिक पाई जाती है। कठोर मनस्क के व्यक्ति श्रम को महत्व नही देते हैं, वह सत्यप्रिय होते है और सत्य की खोज करते हैं तथा यथार्थ पर आधारित अधिसरचना (सुपरस्ट्रक्चर) विकसित करते हैं जबकि कोमल मनस्क के व्यक्तियो मे सवेदनशीलता, भावुकता, निर्भरता, मृदुता और अतिरक्षता पाई जाती है।

व्यक्तित्व कारक 'जे' (उत्साही प्रति सतर्क) के सदर्भ मे सर्जनशीलता परीक्षण पर सतर्क बालक उत्साही बालको की तुलना मे अधिक सर्जनशील प्राप्त हुए है · सतर्क बालक सावधान, व्यक्तिवादी, विचारशील, तथा आन्तरिक रूप से सयमित होते हैं फलस्वरूप अधिक सर्जनशील होते है। सर्जनशील व्यक्ति अधिक अहमवादी (इगोइस्ट) होते हैं इसलिए वे अपनी व्यैक्तिकता (इन्डीविजुएलिटी) स्थापित करने का अधिक प्रयास करते हैं। वे अपनी व्यैक्तिकता को किसी के अधीन नही करना चाहते। इनके लिए प्रत्येक क्षेत्र मे व्यक्ति महत्वपूर्ण है, कार्य नही (कैटेल एव ड्रेवडहाल 1955, कैटेल एव बूचर 1958, ड्रेवडहाल एव कैटेल 1958)।

व्यक्तित्व कारक 'ओ' (स्वाश्वस्त प्रति चिन्तित) के सदर्भ मे सर्जनशीलता परीक्षण पर स्वाश्वस्त बालकों की तुलना मे चिन्तित बालको मे सर्जनात्मक योग्यता अधिक पाई जाती है। चिन्तित बालकों में आत्मभर्त्सना, असुरक्षा एव ग्रहणशीलता पाई जाती है। चूकि ये बालक आशकित तथा चिंतित होते हैं इसलिए समस्याओ का समाधान करते रहने से सर्जनशील हो जाते है। सर्जनशील व्यक्तियो मे आत्म-भर्त्सना (सेल्फ रीप्रोचिग) और परिणामो के विषय मे आश-कित (एप्रीहेन्सिव) होने की विशेषताएं अधिकतर पाई जाती हैं क्योकि उन्होने जिन आदर्शो को स्थापित कर लिया है उनकी उपलब्धि कठिनता से होती है इसलिए वे अपने मे और अपने आदर्शो मे सुधार करते रहते है। इसलिए चिंतित और असुरक्षित अनुभव करते है। जबकि स्व-आश्वस्त बालको मे सुरक्षा व आत्मसतुष्टि पाई जाती है तथा वे शान्त व सौम्य प्रकृति के होते है। फलस्वरूप उनमे चिन्ता या जिज्ञासा की मात्रा कम पायी जाती है इसलिए वे कम सर्जनशील होते हैं।

व्यक्तित्व कारक 'क्यू 2' (समूह निर्भरता प्रति आत्म-पर्याप्ति) के संदर्भ में सर्जनशीलता परीक्षण पर आत्म-पर्याप्ति एवं साधन सम्पन्न बालक समूह निर्भर बालको की तुलना मे अधिक सर्जनशील प्राप्त हुए हैं क्योकि उन्हे अपने निर्णयो पर अधिक विश्वास होता है इसलिये वे दूसरो के निर्णयों को स्वीकार करने के लिए अपने को तैयार नही कर पाते है तथा उनमे श्रेष्ठता के कारण साधन सम्पन्नता पाई जाती है।

व्यक्तित्व कारक 'क्यू 3' (नियन्त्रित प्रति अनियन्त्रित) के सदर्भ मे सर्जनशीलता परीक्षण पर उन बालको मे सर्जन-शीलता की मात्रा अधिक पाई गयी है जो नियन्त्रित तथा सामाजिक रूप से नियमनिष्ठ (सोशली प्रीसाइज) होते हैं तथा जिनमे कठोर सकल्पशक्ति तथा आत्मभाव की प्रवृत्ति पाई जाती है। सर्जनशील व्यक्ति अपनी अभि-प्रेरणाओ, रुचियों और अभिवृत्तियो को स्वय निर्धारित किये हुए नियमो के अनुसार नियन्त्रित कर लेते है इसलिए वे आत्मनियंत्रित होते हैं, वे अपने स्व (सेल्फ) का एक उच्च प्रत्यय तैयार करते हैं तथा सवेगात्मक रूप से उनकी रोकथाम करते रहते है। ठीक इसके विपरीत जिन व्यक्तियो में निम्न आत्मभाव एकीकरण एव सामाजिक नियमो के प्रति उपेक्षा पाई जाती है उनमे सर्जनशीलता का अभाव पाया जाता है। इसके अतिरिक्त वे अपनी अन्त: प्रेरणा का अनुसरण करते है। तथा अनियन्त्रित एव शिथिल होते है। प्राप्त परिणाम बैरन (1968), गाफ एव डोनाल्ड (1960), टेलर एव हालैंड (1964) के परिणाम का समर्थन करता है।

व्यक्तित्व कारण 'क्यू 4' (शिथिल प्रति व्यग्र) के सदर्भ मे सर्जनशीलता परीक्षण पर व्यग्र बालकों मे सर्जन-शीलता की मात्रा शिथिल बालको की तुलना मे अधिक प्राप्त हुई है। जिन व्यक्तियो मे व्यग्रता, सक्रियता तथा उच्च कार्य तनाव पाया जाता है, वे उन बालको की तुलना मे अधिक सर्जनशील होते है जिनमे शिथिलता, भाव-शून्यता, निष्क्रियता तथा निम्न कार्य तनाव पाया जाता है। व्यग्र बालक उच्च अभिप्रेरणाओ के कारण सक्रिय (ड्रिवेन) और भावात्मक रूप से क्रियाशील (इमोशनली एक्टिव) होते हैं, उनको अधिक कुंठा होती है क्योकि उनका आकांक्षा स्तर उच्च होता है।

संदर्भ

ब्रैरेन, एफ० (1963) **क्रियेटिविटी एण्ड साइकालोजिकल हेल्थ**, न्यूयार्क, वान नासट्रेण्ड।

बैरेन, एफ० (1968) द ड्रिमिग आफ दी आर्ट एण्ड पोयट्री, **साइकालोजी टुडे** 2, 2, 18-23।

बीजवर्ग, पी० एस० एव स्प्रिगर, के०जे० (1961) इनवायरनमेन्टल फैक्टर इन क्रियेटिव फक्शन . **आर्किव्स आफ दी जनरल साइकेट्री**, 5, 64-74।

वेरगम, ओ० बी० एव कूपर टी : (1977) **अण्डर ग्रेजुएट सेल्फ परसेप्सन्स आफ क्रियेटिविटी एण्ड इनडिपेडेन्स परसेपचुअल एण्ड मोटरस्किल्स**, 44 187-190।

ब्रैवरिज, डब्ल्यू० आई० बी०, (1957) **दी आर्ट आफ साइन्टिफिक इन्वेस्टीगेशन**, लन्दन, मरकरी बुक्स।

कैटिल, आर०वी० एव ड्रेवडहाल, जे० के०, (1955) ए कम्पेरीजन आफ दी परसनालिटी प्रोफाइल आफ इमीनेन्ट रिसचर्स विद दैट आफ इमिनेन्ट टीचर्स एण्ड एडमिनिस्ट्रेशन एण्ड दैट आफ जनरल पापुलेशन, **ब्रिटिश जर्नल आफ साइकालोजी**, 46, 248, 261।

क्रास, पी० कैटिल, आर० बी० एव बूचर, जे० (1967), दी परसनालिटी पैटर्न्स आफ क्रियेटिव आरटिस्ट, **ब्रिटिश जर्नल आफ एजुकेशनल साइकालोजी**, 37, 292-299।

ड्रेवडहाल, जे० ई० एव कैटिल, आर० बी०, (1958) परसनालिटी एण्ड क्रियेटिविटी इन आरटिस्ट्स एण्ड राइटर्स, **जर्नल आफ क्लिनिकल साइकालोजी**, 14, 107-111।

इलियट, टी० एस०, (1948), **नोट्स टुअर्डस दी डेफिनिशन** आफ कल्चर, फेवर एण्ड फेबर लिमिटेड।

गाफ, एच० जी० एवं डोनाल्ड जी० डी० (1960) स्टाइलिस्टिक वैरियेबुल्स एमग प्रोफेशनल रिसर्ज साइटिट्स, **जर्नल आफ साइकालोजी**, 49, 87-98।

गाफ, एच० जी० (1961) **टेक्निक फार आइडेन्टीफाइंग दी क्रियेटिव रिसर्च साइंटिस्ट**, बर्कले, यूनिवर्सिटी आफ कैलिफोर्निया।

गिलफोर्ड, जे० पी०, क्राइस्टेनसेन, पी० आर०, फिक्र, जे०डब्ल्यू० और मेरीफील्ड, पी० आर० (1957) **द रिलेशन्स आफ क्रियेटिव थिंकिग एप्टीच्यूड टू नान एप्टीच्यूड परसनालिटी ट्रेट्स** (रिपोर्टस, साइकोलोजी लैब न० 20) लास एंजिल्स यूनिवर्सिटी आफ सदर्न केलिफोर्निया।

हालपिन, जी० एव अन्य (1974) रिलेशनशिप बिटवीन क्रियेटिव थिंकिग एबिलिटी एण्ड ए मेयर आफ परसनालिटी, **एजुकेशन एण्ड साइकालोजिकल** मेयरमेन्ट्स 34, 75-82।

जोशी, आर० जे०, (1973) ए स्टडी आफ **क्रियेटिविटी एण्ड सम परसनालिटी ट्रेट आफ इन्टेलेचुअली गिफ्टेड हाई स्कूल स्टूडेन्ट्स**, अनपब्लिशड पी०-एच० डी० थिसिस, एम० एस० यूनिवर्सिटी आफ बड़ोदा।

टारेन्स, यू० पी० (1939), **परसनालिटी स्टडीज** आफ **हाइली क्रियेटिव चिल्ड्रन**, रिसर्च मेमो० बी० ई० आर०, 59-12, मिनेपोलिस। ब्यूरो आफ एजूकेशनल रिसर्च, यूनिवर्सिटी आफ मिनेसोटा।

उत्तर प्रदेश के सीमान्त एवं पर्वतीय जनपदों के संदर्भ में राजतन्त्र एवं प्रजातन्त्र में शिक्षा का विकास

सुनीता थपलियाल

प्रवक्ता, शिक्षा विभाग
गढवाल वि० वि० परिसर
टिहरी (गढवाल)

आर० सी० नौटियाल

विभागाध्यक्ष, शिक्षा विभाग
गढवाल वि० वि० परिसर
टिहरी (गढवाल)

मानव संसाधन का विकास ही राष्ट्र के विकास का आधार होता है एवं समग्र विकास का साधन भी। मानव का क्रमिक विकास शिक्षा के द्वारा ही सम्भव है जिसके फलस्वरूप मानव, स्वय को आवश्यकतानुसार अपने भौतिक, सामाजिक और आध्यात्मिक वातावरण के अनुरूप बनाता है।

उत्तर प्रदेश मे राज्य सरकार द्वारा किए गए प्रयासों के फलस्वरूप शिक्षा के प्रतिशत मे अवश्य वृद्धि हुई है। राज्य की साक्षरता प्रतिशत (27.40) के परिप्रेक्ष मे गढवाल मण्डल (टिहरी, उत्तरकाशी, चमोली, पौडी तथा देहरादून जनपदो) की साक्षरता 33.10 प्रतिशत है। गढवाल मण्डल मे उत्तरकाशी एवं टिहरी जनपद मे ही साक्षरता प्रतिशत न्यूनतम है। उत्तर प्रदेश के तीन सीमान्त एवं पाच पर्वतीय जनपदों मे प्राय· मात्र उत्तरकाशी व टिहरी जनपदो मे स्वतन्त्रता प्राप्ति के समय तक राजतन्त्रात्मक शासन प्रणाली रही है। अत. शिक्षा के विकास क्रम अध्ययन को इन दोनो जनपदो तक ही सीमित रखा गया है।

टिहरी व उत्तरकाशी का भौगोलिक स्वरूप

टिहरी जनपद—गढवाल तथा कुमाऊ मण्डलों के पर्वतीय जनपदो मे सबसे कम क्षेत्रफल (4,519 वर्ग कि मी) वाला टिहरी जनपद उत्तर प्रदेश के पश्चिम-उत्तर दिशा मे हिमालय की बाह्य शृखला मे शिवालिक पर्वत श्रेणियो का एक भू-भाग है, जो 29°, 32, 15″ से 30°, 25

उत्तर प्रदेश में राज्य सरकार द्वारा किए गए प्रयासों के फलस्वरूप शिक्षा के प्रनिशत में अवश्य वृद्धि हुई है। राज्य की साक्षरता प्रतिशत (27 40) के परिप्रेक्ष में गढवाल मण्डल (टिहरी, उत्तरकाशी, चमोली, पौडी तथा देहरादून जनपदो) की साक्षरता 33 10 प्रतिशत है। गढ़वाल मण्डल में उत्तरकाशी एव टिहरी जनपद में ही साक्षरता प्रतिशत न्यूनतम है। उत्तर प्रदेश के तीन सीमान्त एव पाच पर्वतीय जनपदो में प्रायः मात्र उत्तरकाशी व टिहरी जनपदो में स्वतन्त्रता प्राप्ति के समय तक राजतन्त्रात्मक शासन प्रणाली रही है। अत: शिक्षा के विकास क्रम अध्ययन को इन दोनों जनपदों तक ही सीमित रखा गया है।

45″ उत्तरी अक्षांश तथा पूर्व मे 77°, 15 15″ से 79° 2 45″ पूर्वी देशान्तर रेखा तक फैला हुआ है। इसका क्षेत्रफल प्रदेश का 1.5 प्रतिशत है तथा इसकी जनसख्या 1981 की जनगणना के अनुसार 4,97,710 है।

उत्तरकाशी जनपद—7,816 वर्ग कि० मी० क्षेत्रफल वाले उत्तरकाशी जनपद का जन्म 12 फरवरी 1960 में पृथक रूप से हुआ। इससे पहले यह टिहरी जनपद का ही एक भू-भाग था। यह जनपद 30°, 22 उत्तर से 39° 23 उत्तरी अक्षाश तथा 77° 51 से 79° 20 पूर्वी देशान्तर

रेखा के मध्य स्थित है। इस जनपद की वर्तमान जनसख्या 1,90,948 है (1981 की जनगणना के अनुसार)।

टिहरी जनपद में शिक्षा—ऐतिहासिक परिप्रेक्ष में

स्वतन्त्रता के पहले तथा बाद मे टिहरी व उत्तरकाशी जनपद मे सन् 1944 तक राजाओ का शासन रहा। सन् 1815 मे ईस्ट इण्डिया कम्पनी की सहायता से गढवाल राज्य गोरखा शासन से मुक्त हुआ, तब महाराजा सुदर्शन शाह ने श्रीनगर (गढवाल) के स्थान पर टिहरी नगर को अपनी रियासत की राजधानी बनाया। टिहरी नगर सन् 1815 तक एक छोटा-सा ग्राम था।

राजा भवानी शाह (1859-71) के शासन से पूर्व टिहरी राज्य मे कोई शिक्षण सस्था नही थी। जन सामान्य को साक्षर बनाने हेतु उसके शासन काल मे संस्कृत पाठ-शाला खोली गई। 1901 तक टिहरी रियासत मे कुल साक्षरता नगण्य ही (2.2 प्रतिशत) थी। उस वर्ष तक पाच प्राथमिक पाठशालाए थी, जिनमे 103 छात्र थे। वर्ष 1935 तक प्राथमिक पाठशालाओ की संख्या बढकर 260 तक पहुच गई थी।

सन् 1910-11 की जनगणना के अनुसार टिहरी नगर की जनसंख्या 4,000 तथा पूरी रियासत की जन-संख्या 3,00,819 थी। तत्कालीन राजतन्त्रतात्मक शासन प्रणाली में शिक्षा के लिए एक सस्कृत पाठशाला, एक मिडिल स्कूल तथा एक हाई स्कूल ही था। इसके अतिरिक्त महाराजा प्रताप शाह (1871-86) व उनके पश्चात् उनके पुत्र महाराजा कीर्ति शाह के०सी०आई० (1886-1913), जिन्होंने स्वय बरेली तथा मियों कालेज अजमेर से उच्च शिक्षा प्राप्त की थी, के प्रयत्नों से यहा अग्रेजी शिक्षा का सूत्रपात हुआ। फलस्वरूप टिहरी मे 1883 मे एक हाई स्कूल एंग्लो वर्नाक्यूलर मिडिल स्कूल के नाम से खुला, जिसे बाद मे महाराजा सर कीर्ति शाह ने महाराजा प्रताप शाह के नाम पर प्रताप हाई स्कूल नाम दिया। 31 मार्च 1908 को प्रताप हाई स्कूल मे कुल छात्र सख्या 233 थी। सन् 1940 मे इस विद्यालय का उच्चीकरण हुआ तथा दिसंबर 1949 मे इसे जनपद का एकमात्र बालक इण्टरमीडिएट कालेज होने का गौरव प्राप्त हुआ।

इस विद्यालय मे विभिन्न समयों मे छात्र सख्या निम्न प्रकार रही

तालिका 1

वर्ष	परीक्षा	उत्तीर्ण छात्र संख्या	
1910	एन्ट्रेस	10	प्रथम मान्यता प्राप्त छात्र—कुवर सुरेन्द्र शाह
1940	इण्टरमीडिएट	12	
1942	इण्टरमीडिएट	07	

1940 की तुलना मे 1942 मे छात्र सख्या घटने का कारण था इण्टर की परीक्षा उत्तीर्ण करने के पश्चात् राजाओं के द्वारा कालेज के छात्रो को रियासत से बाहर जाकर नौकरी करने की आज्ञा प्रदान न करना, जबकि रियासत मे नौकरी के अवसरों का अभाव था।

अग्रेजी शिक्षा का सूत्रपात करने वाले महाराजा कीर्ति शाह ने टिहरी रियासत मे एक हाई स्कूल (जो अब उत्तरकाशी जनपद मे है) एक बोर्डिंग हाउस, हिवेट सस्कृत पाठशाला तथा जनपद की प्रत्येक पट्टी मे एक अपर प्राइमरी कक्षा तक की ग्राम पाठशालाओं को खुलवाया। शिक्षा को प्रोत्साहन देने के लिए वार्षिक परीक्षाओ के परिणामो के आधार पर छात्रो को अनेक पुरस्कार देकर सम्मानित किया जाता था तथा नागरिको मे शिक्षा के प्रति रुचि जागृत करने का प्रयास किया जाता था। उस समय व्यावसायिक शिक्षा उपलब्ध करवाने के लिए भी पटवारी कक्षाए खुलवाई गई, जिनमे पटवारियों के लिए इच्छुक अभ्यर्थियो को प्रशिक्षण प्रदान किया जाता था। मुसलमान प्रजा के लिए भी उनके धर्म के अनुसार शिक्षा देने के लिए एक 'मकतब' टिहरी नगर मे खुलवाया गया।

इन राजाओ ने यद्यपि अपने पूर्व के राजाओ की अपेक्षा इस जनपद की शिक्षा की ओर कुछ अधिक ध्यान दिया परन्तु स्त्री शिक्षा, अनुसूचित जाति एव जनजाति की शिक्षा उपेक्षित ही रही।

भारतवर्ष को अग्रेजो से स्वतन्त्रता सन् 1947 मे ही मिल चुकी थी परन्तु दुर्भाग्यवश टिहरी राज्य (टिहरी व उत्तरकाशी) को रियासत के शिकंजे से दो वर्ष पश्चात् 1949 मे ही मुक्त कराया गया।

स्वतन्त्रता के पश्चात् टिहरी में शिक्षा का विकास

प्राथमिक एवं माध्यमिक शिक्षा—सन् 1949 से इस देशी रियासत के उत्तर प्रदेश शासन मे विलीनीकरण के समय इस जनपद की शैक्षिक स्थिति निम्न प्रकार से थी—

तालिका न० 2 से स्पष्ट होता है कि रियासत के विलीनीकरण के समय बालिकाओ के लिए अलग से प्राथमिक विद्यालय नही थे। बालिकाए भी बालको के साथ-साथ ही अध्ययन करती थी।

इस प्रकार सन् 1949 से 1960 तक के दशक मे यहा शिक्षा की प्रगति उल्लेखनीय नही रही।

सन् 1960 मे भारत व चीन के युद्ध के साथ ही राजनैतिक परिस्थितियो के महत्वपूर्ण परिवर्तन होने के कारण टिहरी जनपद के अन्तर्गत कार्य कर रही उत्तर काशी तहसील को एक नए जनपद का रूप प्रदान करके प्रशासनिक स्तर पर इसे पृथक कर दिया गया। इस पृथक्कीकरण ने भी प्रारम्भ मे इन दोनो जनपदो मे शिक्षा के विकास मे प्रतिकूल प्रभाव ही डाला।

सन् 1960 के पश्चात् दोनो जनपदो मे 1961-71 दशक मे शिक्षा का विकास निम्न प्रकार से रहा—

तालिका 2

वर्ष	विद्यालय संख्या			विद्यार्थी सख्या		
1949	कुल	पुरुष	महिला	कुल	महिला	पुरुष
प्राथमिक विद्यालय	395	395	—	12,737	1,887	10,850
पू०मा० विद्यालय	21	17	4	2,950	102	2,848
इण्टरमीडिएट कालेज	02	01	01	1,261	×	×
दीक्षा विद्यालय	01	—	01	×	×	×

× छात्र सख्या ज्ञात न हो सकी।

तालिका 3

वर्ष	टिहरी जनपद			उत्तरकाशी जनपद		
1961-71	कुल	महिला	पुरुष	कुल	महिला	पुरुष
राजकीय विद्यालय	636	124	512	12	04	08
इण्टरमीडिएट कालेज	08	02	06	22	06	16

इस दशक की तुलना मे इसके उपरान्त विगत 15-16 वर्षों मे दोनो जनपदो मे शिक्षा के विस्तार मे आशातीत प्रगति हुई जो निम्नवत् प्रदर्शित की गई है—

तालिका 4

विद्यालय	टिहरी जनपद		उत्तरकाशी जनपद	
	विद्यालयों की संख्या	विद्यार्थियों की संख्या	विद्यालयों की सख्या	विद्यार्थियों की संख्या
प्राथमिक विद्यालय	942	68,535	445	28,532
जू० हा० स्कूल	175	42,011	101	6,210
हाई स्कूल	51	14,313	12	1,116
इण्टरमीडिएट कालेज	56	15,269	22	8,560

विद्यालयो तथा विद्यार्थियो की सख्या मे प्रगति होने के साथ ही इन दोनो जनपदो मे अध्यापको की सख्या मे भी आशातीत वृद्धि हुई है। इसको तालिका 5 मे दर्शाया गया है।

उच्च शिक्षा

टिहरी जनपद यद्यपि ब्रिटिश शासन के अधीन न रह कर देशी राजाओं की रियासत रहा तथापि देशी राजाओ के द्वारा भी उच्च शिक्षा उपेक्षित ही रही। तत्कालीन समय मे यहा पर गिनती के दो-चार व्यक्ति ही बी०ए० डिग्री धारी थे जिन्होंने रियासत की सरहदो से बाहर ही शिक्षा प्राप्त की थी।

सन् 1960-75 के मध्य तक इन दोनों जनपदो मे एक भी उच्च शिक्षा केन्द्र नही था। वर्तमान तक इन दोनो जनपदों मे दो स्नातकोत्तर महाविद्यालय हैं जिनमे एक महाविद्यालय गढवाल विश्वविद्यालय का परिसर है। टिहरी जनपद मे एक राजकीय महाविद्यालय प्रतापनगर तहसील के अतर्गत लम्बगाव मे खोला गया था जोकि अति न्यून छात्र संख्या के कारण बन्द कर दिया गया। उसके स्थान पर चम्बा मे राजकीय महाविद्यालय स्थापित किया गया है लेकिन टिहरी नगर से मात्र 22 कि०मी० दूर स्थित होने के कारण यहां पर भी छात्र संख्या बहुत उत्साह-वर्द्धक नहीं है। गढवाल विश्वविद्यालय परिसर टिहरी मे शिक्षा, वाणिज्य, कला, विज्ञान एव विधि संकायो की कक्षाए चलती है। विज्ञान के सात एव कला के दस विषयो तथा शिक्षा, विधि और वाणिज्य सकायों मे वर्तमान समय में छात्र सख्या 1,150 तथा शिक्षकों की सख्या 52 है।

उत्तरकाशी जनपद मे एक राजकीय स्नातकोत्तर महाविद्यालय है जिसमे अधिक सकाय न होने के कारण छात्र-छात्राओ को बहुमुखी शिक्षा सुलभ नहीं है। इस जनपद मे पिछड़ी जातियो एवं जनजातियों का प्रतिशत अधिक है, जिनमे शिक्षा का प्रचार-प्रसार कम ही हुआ है। वर्तमान समय मे इस महाविद्यालय में 300 छात्र-छात्राए कला, विज्ञान तथा वाणिज्य सकायो के अन्तर्गत अध्ययनरत हैं तथा अध्यापक सख्या 35 है।

तालिका 5

वर्ष	टिहरी जनपद												उत्तरकाशी जनपद			
	प्रा० विद्यालय			जू०हा० स्कूल			हाई स्कूल			इण्टर कालेज			प्रा० विद्यालय	जू० हाई स्कूल	हाई स्कूल	इण्टर कालेज
	पुरुष	महिला	कुल	पुरुष	महिला	कुल	पुरुष	महिला	कुल	पुरुष	महिला	कुल				
1949	462	35	497	150	9	161	140	30	170	120	50	170	*	*	*	*
1961-71	961	181	1142	×	×	800	×	×	600	200	175	375	×	×	×	×
1981-82	1000	250	1250	×	×	1800	×	×	800	250	180	430	500	560	640	240
1987-88	×	×	1500	×	×	1900	×	×	850	×	×	902	600	575	700	600

× सख्या ज्ञात न हो सकी।

* 1949 मे उत्तरकाशी जनपद टिहरी जनपद से पृथक नही हुआ था।

स्रोत—जनगणना रिपोर्ट 1981 तथा वार्षिक रिपोर्ट 1987-88, सांख्यिकी विभाग, टिहरी।

व्यावसायिक शिक्षा

टिहरी रियासत मे पटवारीगिरी के अतिरिक्त कोई भी व्यावसायिक प्रशिक्षण सुलभ नही था।

वर्तमान समय मे अध्यापक प्रशिक्षण हेतु टिहरी नगर मे महिलाओ एव पुरुषो के लिए अलग-अलग दीक्षा विद्यालय हैं जिनमे 60 महिलाए तथा 60 पुरुष प्रशिक्षणार्थी प्रशिक्षणरत हैं।

इसके अतिरिक्त इस जनपद मे इस समय पुरुष तथा महिलाओं के लिए अलग से जी०आई०टी० व आई०टी०आई० कार्य कर रहे है। साथ ही एक राजकीय पालिटेकनिक भी है।

उत्तरकाशी जनपद मे भी महिलाओ तथा पुरुषो के लिए दो दीक्षा विद्यालय खोले गए हैं तथा व्यावसायिक प्रशिक्षण हेतु एक राजकीय पालिटेकनिक है।

स्नातकोत्तर स्तर पर गढवाल विश्वविद्यालय परिसर टिहरी मे बी०एड० तथा विधि कक्षाओ का शिक्षण किया जाता है।

प्रौढ़ शिक्षा

वर्तमान समय मे इन दोनो जनपदो मे प्रौढ शिक्षा के विस्तार के लिए भी काफी प्रयास किए जा रहे हैं। दोनो जनपदों मे राज्य सरकार द्वारा प्रौढ शिक्षा के विकास व प्रसार हेतु प्रौढ़ शिक्षा विभागो की स्थापना की गई है।

टिहरी जनपद के चार विकास खण्डो मे 600 प्रौढ शिक्षा केन्द्र चलाए जा रहे हैं, जिनमे 18,068 लाभार्थी लाभ प्राप्त कर रहे हैं। जबकि उत्तरकाशी जनपद में पांच विकास खण्डो मे लगभग 200 केन्द्र चलाए जा रहे है, जिनमें लाभार्थियों की सख्या 900 है।

दोनों जनपदो में राजकीय स्नातकोत्तर महाविद्यालय उत्तरकाशी, गढवाल विश्वविद्यालय परिसर टिहरी एवं राजकीय महाविद्यालय चम्बा के द्वारा भी प्रौढ़ शिक्षा केन्द्रो और जन शिक्षण निलयम सचालित किये जा रहे हैं। पिछले एक वर्ष से स्थानीय राजकीय बालिका इण्टर कालेज मे भी एक शिक्षा केन्द्र चलाया जा रहा है।

कृषि शिक्षा

टिहरी जनपद मे 10 वर्ष पूर्व चम्बा के निकट रानीचौरी नामक स्थान पर गोबिन्द बल्लभ पन्त कृषि विश्वविद्यालय, पन्त नगर (नैनीताल) ने अपनी एक शाखा कालेज (परिसर) की स्थापना की है। इस विश्वविद्यालय परिसर के सम्पर्क मे आने वाले ग्रामीण किसानो को 4,000 फुट या अधिक ऊचाई वाले स्थानो के अनुकूल कृषि तथा बागवानी करने की सलाह प्रदान की जाती है। यहा बी०एस०सी० फारेस्टरी का चार वर्षीय पाठ्यक्रम भी प्रारम्भ किया गया है। इस पाठ्यक्रम क प्रथम स्नातक आगामी वर्ष तक अपना पाठ्यक्रम पूर्ण कर लेगे।

केन्द्रीय एवं नवोदय विद्यालय

टिहरी बाध परियोजना द्वारा बाध बनने के कारण नया टिहरी नगर बसाया व विकसित किया जा रहा है जहा एक केन्द्रीय विद्यालय स्थापित किया जा चुका है।

उत्तरकाशी जनपद मे भी एक केन्द्रीय विद्यालय कार्य कर रहा है।

मानव ससाधन मत्रालय के तत्वाधान मे इन दोनो जनपदो मे नई शिक्षा नीति के अन्तर्गत एक-एक नवोदय विद्यालय की स्थापना की गई है जिसका प्रमुख उद्देश्य जनपदो मे स्थित उन दूरस्थ गावो के प्रतिभावान छात्रो का चतुर्मुखी विकास करना है जोकि शिक्षण सस्थाओ, धन एव साधनो के अभाव मे अच्छी शिक्षा ग्रहण करने से वंचित रह जाते है तथा इन विद्यालयो मे नगरीय छात्रो का प्रवेश मात्र 10 प्रतिशत रखा गया है। यहां सविधान द्वारा मान्यता प्राप्त भारतीय भाषाओ तथा क्षेत्रीय भाषाओं का शिक्षण होता है। हिन्दी तथा अंग्रेजी दोनो ही भाषाओ के माध्यम से शिक्षा प्रदान की जाती है।

पिछड़ेपन के प्रमुख कारण

शिक्षा के क्षेत्र मे विकास के लिए किए जाने वाले प्रयत्नों के पश्चात् भी दोनो जनपद सम्पूर्ण गढ़वाल मण्डल के सबसे पिछड़े क्षेत्र हैं। इस पिछडेपन का प्रमुख कारण है रियासत की राजतन्त्रात्मक शासन प्रणाली। जैसा कि

स्पष्ट है कि इस प्रणाली मे शिक्षा के प्रसार की दिशा मे कोई महत्वपूर्ण कार्य नही हुआ है । जिन कतिपय राजाओ ने शिक्षा की ओर ध्यान दिया भी वह मात्र अपने स्वार्थवश ही । उन्होने केवल अपनी रियासत की आवश्यकतानुसार ही एक निश्चित सख्या मे विद्यालय खोले । इन विद्यालयो मे शिक्षा ग्रहण करने वालो पर यह प्रतिबन्ध था कि शिक्षा प्राप्त करने के बाद वे रियासत मे ही नौकरी करेगे । रियासत से बाहर जाकर अन्य शिक्षा प्राप्त करने की अनुमति उन्हें प्रदान नही की गई थी । फलस्वरूप अन्तिम रियासती दौर मे ही कुछ आर्थिक रूप से सम्पन्न लोगो के पुत्र ही बाहर जाकर पढ़ पाए तथा उन्होने वही नौकरियां कर ली । यह अन्य तबको के लोगों के लिए सम्भव नही था । रियासती शासन का दौर समाप्त होने पर भी यहा के लोगों की मानसिकता शिक्षा के प्रति उदासीन ही बनी रही । अत: वे शिक्षा के प्रति पर्याप्त रुचि उत्पन्न नही कर पाए । कुछ गिने-चुने लोगो के प्रयत्नो के बल पर ही दोनो जनपदो मे शनै-शनै: लोगो की शिक्षा के प्रति रुचि जाग्रत हुई और अब यहां शिक्षा का धीरे-धीरे विकास हो रहा है ।

टिहरी नगर में विवादास्पद बाध निर्माण के फलस्वरूप इस नगर तथा इसके समीपवर्ती 84 गाव एव कस्बे जलमग्न हो जाएगे । पिछले बीस वर्षों से भी अधिक समय से टिहरी बाध निर्माण एव विस्थापितो के पुनर्वास की चल रही प्रक्रिया के कारण इस क्षेत्र के लोगो का जीवन अव्यवस्थित हो गया है और इसका प्रतिकूल प्रभाव उनके बच्चो की शिक्षा पर पड रहा है ।

उत्तरकाशी जनपद मे शिक्षा के विकास की प्रक्रिया धीमी होने का एक प्रमुख कारण यह भी है कि यह जनजाति बहुल क्षेत्र है जिसमे शिक्षा का विकास कम ही हुआ है । हिमालय के निकट होने के कारण शीतकाल मे ये लोग पहाडो की तलहटी मे या उत्तरकाशी नगर क्षेत्र के आसपास आ जाते हैं तथा गर्मियो मे पुन: अपने उन्ही निवासो पर चले जाते हैं । यद्यपि इनके लिए इसी व्यवस्था के अनुरूप शिक्षा का प्रबन्ध किया गया है तथापि खानाबदोशो के समान जीवन यापन करने के कारण ये शिक्षा के प्रति पर्याप्त रुचि जाग्रत नही कर पाए हैं ।

इसके अतिरिक्त पर्वतीय अचल की धरातलीय विषमताओ व घर से विद्यालयो की दूरी भी शिक्षा के विकास मे बाधक बनी है ।

यहा की स्थानीय जनता मे धनाभाव तथा शिक्षा के प्रति उदासीनता के कारण भी शिक्षा का प्रसार समुचित गति से नही हो पा रहा है । साथ ही शिक्षा के विकास मे स्थानीय प्रयासो की भी प्रारम्भ से ही कमी रही है । यहा शासकीय प्रयासो से ही शिक्षा प्रसार हो रहा है ।

कतिपय सुझाव

इन दोनो जनपदों मे हुए शिक्षा के प्रसार का विवेचन करने के पश्चात् यहा शिक्षा के विकास हेतु कुछ सुझाव प्रस्तुत किए जा रहे है—

1 प्राथमिक शिक्षा स्तर पर विद्यालयो की सख्या बढाई जाए जिनमे अध्यापिकाओ की नियुक्तियां की जाए जिससे स्थानीय जनसमुदाय अपनी लडकियो को भी विद्यालयो मे प्रवेश दिलवाने को उत्साहित हो ।

2. माध्यमिक स्तर पर कक्षा आठ के पश्चात् व्यावसायिक पाठ्क्रम प्रारम्भ किए जाएं जिनमे स्थानीय उपलब्ध सामग्री का प्रयोग करने के लिए छात्रो को प्रेरित किया जाए ।

3 स्थानीय एव क्षेत्रीय उद्योगो से सबधित प्रशिक्षण की व्यवस्था की जाए ताकि नवीन व्यवसायो के अतिरिक्त पैतृक व्यवसाय भी विकसित हो और उनमें स्थानीय युवको को कुशलता प्राप्त हो । बेरोजगारी तथा पलायन की समस्या के समाधान मे यह एक कदम सिद्ध हो सकता है ।

4 स्त्री शिक्षा के विकास के लिए अधिकाधिक प्रयास किए जाए तथा बालिकाओ के लिए अलग कालेजो की स्थापना की जाए तथा उन्हें नि.शुल्क शिक्षा सुलभ करवाई जाए । बालिकाओं के लिए अलग कालिजो की स्थापना की जाए तथा छात्रावासो का प्रबन्ध विशेषत: इस दिशा मे सहायक होगा ।

5. प्रौढ शिक्षा को समर्पित सस्थाओ एवं व्यक्तियों द्वारा संचालित करवाया जाए क्योंकि वर्तमान शासकीय

कार्यक्रम केवल निर्धारित लक्ष्य पूर्ति की ओर अग्रसर होता प्रतीत होता है जिससे वास्तविक लाभ मिल पाना सम्भव नही है।

6 अनुसूचित जाति तथा जनजातियो की शिक्षा के लिए विशेष प्रबन्ध किया जाना चाहिए। उनमे शिक्षा के प्रसार को प्रोत्साहित करने हेतु उनकी नि·शुल्क शिक्षा की व्यवस्था की जाए तथा उन्हे आवासीय व अन्य सुविधाए भी उपलब्ध करवाई जाए।

निष्कर्ष

स्पष्ट है कि राजतन्त्र के अधीन टिहरी उत्तरकाशी जनपदो मे शिक्षा का प्रसार नगण्य ही था। टिहरी रियासत के विलीनीकरण के उपरान्त ही शिक्षा के प्रसार ने गति पकडी। विशेषत' चीनी आक्रमण के फलस्वरूप हुई क्षेत्रीय प्रगति के पश्चात् वर्तमान समय मे इन दोनो जनपदो मे शिक्षा के क्षेत्र मे जो भी प्रयास किए जा रहे है उनसे शिक्षा के विकास की सभावनाए बलवती प्रतीत होती हैं।

संदर्भ

सेन्सस आफ इण्डिया 1981, सीरिज-22, उत्तर प्रदेश पेपर आफ 1981 सप्लीमेंट।

रतूडी, हरिकृष्ण, **गढ़वाल का इतिहास, 1907-08**, पृष्ठ 35, प्रथम सस्करण।

रतूडी, हरिकृष्ण, **गढ़वाल का इतिहास**, 1928, पृष्ठ 19, द्वितीय सस्करण, भागीरथी प्रकाशन गृह, सुमन चौक, टिहरी, टिहरी गढ़वाल।

डबराल, शिवप्रसाद, **उत्तराखण्ड का इतिहास**, पृष्ठ 437।

गढ़वाणी, नवम्बर 1913, पृष्ठ 252।

जनगणना रिपोर्ट 1981, साख्यिकीय विभाग, टिहरी के सौजन्य से।

जनगणना रिपोर्ट 1981, साख्यिकीय विभाग, उत्तरकाशी के सौजन्य से।

उपभोक्ता शिक्षा

डा० दिव्या नागर

प्रवक्ता
विद्याभवन जी० एस० टी० कालेज
उदयपुर

उपभोक्ता शिक्षा से तात्पर्य उपभोग के लिए विचारणीय चयन एव साधनो के बुद्धिमतापूर्ण प्रयोग द्वारा जीवन स्तर में विकास से है। उपभोग व्यक्ति के जीवन का अनिवार्य अग है। उसमे उसे अनेक विकल्पो एव अनेक प्रयोग हेतु उपलब्ध सीमित साधनो के मध्य सामजस्य स्थापित करना होता है। विवेकपूर्ण चयन व साधनों के प्रयोग पर ही उस का जीवन-स्तर निर्भर करता है।'

व्यक्ति की वे आर्थिक क्रियाए जिनसे विवेकपूर्ण चयन की बातें जुडी हैं तथा उन्हे कैसे सम्पन्न किया जाना चाहिए कि अधिकतम सतोष व न्यूनतम लागत का योग हो सके; ऐसी क्रियाओ का सही शिक्षण व प्रशिक्षण उपभोक्ता शिक्षा का मूल विषय है। उसमे फिर चाहे वस्तु को क्रय करने वाली बात हो, चाहे बैंक, पोस्ट ऑफिस आदि सस्थाओ मे काम करने वाली बात हो—सभी क्रियाए जो कि व्यक्ति के दैनिक जीवन से सम्बन्धित हो—इसकी अध्ययन सामग्री बन जाएगी। इसमे बजट बनाना, आय-व्यय का ब्यौरा रखना, घर की प्राथमिकताए निर्धारि- करना, देश की आर्थिक योजनाओ के प्रति जागरूक रहना, अच्छे आर्थिक नागरिकता के गुणो का विकास आदि भी सम्मिलित है।

इतिहास इस बात का प्रत्यक्ष गवाह है कि उपभोक्ता शिक्षा के प्रचार एव प्रसार के लिए विभिन्न विकसित देशो मे प्रयास होते रहे हैं व आज भी किए जा रहे हैं। लेकिन विश्व की आर्थिक दौड़ मे अभी भी पिछड़े हुए, विकासशील भारत में इस ओर किसी की दृष्टि नही उठ सकी है। इसे न केवल स्पर्श करना वरन् भारतीय शिक्षा मे शामिल करना आज की प्रमुख चेतावनी व आवश्यकता है।

वास्तव मे वर्तमान युग भौतिकता का युग है। आज का मानव जिस द्रुत गति के साथ भौतिक विकास के साथ अग्रसर हो रहा है, वह मानव समाज के इतिहास मे अभूत-पूर्व है। आज मनुष्य के जितने क्रिया-कलाप है सबके मूल मे आर्थिक प्रेरणा है। जहा आर्थिक लाभ की आशा नही होती, वहा वह दृष्टि डालने का कष्ट भी नही करता, क्योकि भौतिक आवश्यकताओ की पूर्ति के लिए अर्थ ही एकमात्र साधन है। मनुष्य की आवश्यकताएं ही संसार की सम्पूर्ण प्रगति का मूल कारण है और उसकी आवश्यकताओ की पूर्ति किस प्रकार होती है, उसमे क्या-क्या क्रियाएं करनी होती हैं, उनसे क्या-क्या समस्याए उत्पन्न होती है—आदि अर्थशास्त्र के मुख्य विषय है। इसी प्रकार की सभी आर्थिक क्रियाओ का अन्तिम उद्देश्य वस्तुओ व सेवाओं का उपभोग है, जिससे आवश्यकता की पूर्ति हो सके। तथा इस आव-श्यकता की पूर्ति हेतु विवेकशील व उत्तम उपभोग जैसी कुशल क्रियाओ का प्रशिक्षण ही उपभोक्ता शिक्षा है।

प्रारम्भिक उपभोक्ता आन्दोलन का विकास 19वी सदी के अन्त मे हुआ था। तीव्र गति से होने वाले औद्योगीकरण की प्रतिक्रिया स्वरूप इसका मुख्य उद्देश्य—उत्पादन से कम व मजदूर समस्या से अधिक सम्बन्धित था। इसके लिए 1891 में 'राष्ट्रीय उपभोक्ता लीग' की स्थापना हुई थी। उप-भोक्ता की समस्याओ को बताने वाले साहित्य के द्वारा मात्र दो दशक बाद ही 'राष्ट्रीय उपभोक्ता लीग' व दूसरी सस्थाओ को सरकारी पजीकरण व उत्पाद सुरक्षा आदि बिन्दुओं के लिए भारी जनमत मिलने लगा था। अमेरिका की कुछ चुनी हुई संस्थाओ में उपभोक्ता शिक्षा औपचारिक विद्यालयी पाठ्यक्रम के रूप में सदी के प्रारम्भिक दो दशकों के बीच में आरम्भ हो गई थी। पाठ्यक्रम की इकाइया प्रारम्भ मे घरेलू विज्ञान व बाद मे गृह-निर्माण के रूप में प्रस्तुत की गई।

प्रारम्भिक उपभोक्ता आन्दोलन का विकास 19वीं सदी के अन्त मे हुआ था। तीव्र गति मे होने वाले औद्योगीकरण की प्रतिक्रिया स्वरूप इसका मुख्य उद्देश्य —उत्पादन से कम व मजदूर समस्या से अधिक सम्बन्धित था। इसके लिए 1891 मे 'राष्ट्रीय उपभोक्ता लीग' की स्थापना हुई थी। उपभोक्ता की समस्याओ को बताने वाले साहित्य के द्वारा मात्र दो दशक बाद ही 'राष्ट्रीय उपभोक्ता लीग' व दूसरी सस्थाओ को सरकारी पंजीकरण व उत्पाद सुरक्षा आदि बिन्दुओ के लिए भारी जनमत मिलने लगा था। अमेरिका की कुछ चुनी हुई सस्थाओं मे उपभोक्ता शिक्षा औपचारिक विद्यालयी पाठ्यक्रम के रूप में सदी के प्रारम्भिक दो दशको के बीच मे आरम्भ हो गई थी। पाठ्यक्रम की इकाइया प्रारम्भ मे घरेलू विज्ञान व बाद मे गृह निर्माण के रूप मे प्रस्तुत की गईं। पाठ्यक्रमों मे अव्यापारिक दृष्टिकोण व चयन कौशल के विकास, बजट बनाना आदि सम्मिलित किए गए थे।

हैजल किरर्व (1923) एव हैन्सी हैरफ (1927) उपभोक्ताओ को औपचारिक रूप से शिक्षित करने की आवश्यकता पर जोर देने के लिए राष्ट्र को आकर्षित करने वाले अग्रणी व्यक्ति थे। दोनो लेखकों ने उपभोक्ता शिक्षा को घरेलू विज्ञान से अलग करने का बहुत प्रयास किया इन्होंने इसे अर्थशास्त्र के साथ जोड़ा। माध्यमिक शिक्षा स्तर पर 1930 में प्रशिक्षण दिया गया था और यहा पर उपभोक्ता विषयों को गृह, अर्थशास्त्र, व्यापार, सामाजिक अध्ययन व गणित अध्ययन के रूप मे प्रारम्भ किया गया। विज्ञान पाठ्यक्रम में उपभोक्ता सरक्षण पर विशेष ध्यान दिया गया था।

विज्ञापनो सबधी प्रतिक्रिया तथा उपभोक्ता आन्दोलन इस पाठ्यक्रम का प्रमुख अग थे। 1939 मे 25 हजार माध्यमिक विद्यालयों मे उपभोक्ता शिक्षा कार्यक्रम प्रारम्भ किए गए थे, यद्यपि 2/3 विद्यार्थी ही औपचारिक थे। 1940 मे किए गए एक अध्ययन के अनुसार उपभोक्ता शिक्षा पढ़ाए जाने वाले सभी स्कूलो मे से एक चौथाई स्कूल ऐसे थे, जिनमे उपभोक्ता शिक्षा एक पृथक पाठ्यक्रम के रूप पढ़ाई जा रही थी। बाद मे कुछ मुख्य सस्थाओ के सयुक्त तत्वावधान मे एक अध्ययन हुआ। इसने उपभोक्ता शिक्षा के पाठ्यक्रम को ऐसा बनाने मे सहायता दी जिससे वह अव्यापारिक बन सका। साथ ही आर्थिक निर्णय क्षमता, मूल्य विश्लेषण, स्वास्थ्य, समय का उपयोग एव क्रय शक्ति मे सुधार की सम्भावना की। यद्यपि 1940 के अन्त मे द्वितीय विश्व युद्ध से सुरक्षा ही एक विषयवस्तु का प्रमुख अग था तथापि शैक्षिक शोध के प्रथम दो प्रकाशनों (1941-50) में उपभोक्ता शिक्षा पर कार्य करने का सकेत था। तीसरे व चौथे प्रकाशन (1960-70) मे इससे सम्बन्धित कोई निबन्ध न होना इस बात का प्रमाण है कि इस क्षेत्र मे कुछ शिथिलता आई। 1965 मे उपभोक्ता शिक्षा के पूर्व समर्थको द्वारा उपभोक्ता शिक्षा पर एक बुलेटिन भी प्रकाशित किया गया।

1979 में एलेक्जेन्डर द्वारा प्रकाशित शोध प्रबन्ध मे 50 राज्यो एवं कोलबिया जिले के लिए शिक्षा योजनाएं ज्ञात की गईं थी। इसमे से 38 राज्यो मे उपभोक्ता शिक्षा पर योजना बनी हुई थी। इनमे से 7 योजनाए ऐसी थीं जो इस विषय को पढ़ाने के लिए प्रोत्साहित करने वाली थी। 6 राज्यो की योजनाओं मे शिक्षा सस्थाओ को इस विषय से सम्बन्धित निर्देशन कार्यक्रम तैयार करने के लिए जोर दिया गया था। 24 राज्य ऐसे थे जिन्होंने प्राथमिक अथवा माध्यमिक स्तर पर उपभोक्ता शिक्षा को आवश्यक माना था। प्राय: इसका निर्देशन अन्य विषयो मे समाहित था। उसमें अर्थशास्त्र भी एक था। 13 राज्य ऐसे थे जिनमे व्यावसायिक शिक्षा की योजना होते हुए भी उपभोक्ता शिक्षा की योजना नही थी।

अन्य पाठ्यक्रम विकास के प्रयास जिन्हे कि अत्यधिक मान्यता मिली थी वे वृत्तचित्र आधारित पाठ्यक्रमों की शृँखला थी जिसका विकास एक दूरदर्शन सस्था के सहयोग से आर्थिक शिक्षण के लिए कैनेडियन सस्था द्वारा किया गया था। इसके विकास मे 9-13 वर्षीय विद्यार्थियों के लिए आर्थिक शिक्षा समिति ने सक्रिय सहयोग दिया था। इस उम्र स्तर पर आर्थिक ज्ञान के सुधार में यह शृखला बहुत सफल सिद्ध हुई थी।

उपभोक्ता शिक्षा से सम्बन्धित कई प्रकार की शोध पश्चिमी देशों मे हुई है। जिनको निम्न भागो में बांटा जा सकता है—

1. उपभोक्ता शिक्षा पर अध्ययन।

2 उपभोक्ता शिक्षा एव गृह निर्माण अर्थशास्त्र पर अध्ययन ।

3. उपभोक्ता शिक्षा एव अर्थशास्त्र पर अध्ययन ।

4 अन्य शोध-पाठ्यक्रम, उपभोक्ता जागृति, अध्यापक प्रशिक्षण आदि पर अध्ययन ।

जेम्स डेविड एकर (1971) द्वारा उपभोक्ता कला शिक्षा के लिए उपभोक्ता शिक्षा के कार्यों पर शोध की गई। इनका निष्कर्ष था कि इसके द्वारा वैयक्तिक योग्यता मे वृद्धि की जा सकती है। इससे शाला मे सहकारी प्रयासो को अधिक महत्व दिया गया है तथा यह भी स्पष्ट किया गया कि इस कार्यक्रम के निरन्तर पुनर्मूल्याकन की आवश्यकता है।

अर्नेस्ट बेन्सन (1972) ने उपभोक्ताओं द्वारा वस्तुओ के वापस लौटाने के अवसरो का अध्ययन किया। इन्होने चतुरतापूर्ण वस्तु चयन मे आने वाली कठिनाइयो को ज्ञात करने का प्रयास किया। इन्होंने सुझाव दिया कि यदि उपभोक्ता शिक्षा मे विवेकपूर्ण चयन सिखाया जा सके तो लौटाए जाने वाले माल की दर कम हो सकती है। इसके अनुसार साधारण व्यापार व गृह अर्थशास्त्र की विषय वस्तु मे परिवर्तन होना चाहिए। डेनिसन चार्ल्स रसल (1976) ने वयस्क शिक्षा कार्यक्रम हेतु चयनित उपभोक्ता शिक्षा के सम्बन्ध मे अभिवृत्ति पर शोध की।

कास्मास, स्टीफन, कॉन्सटेन्टाइन (1978) ने उपभोक्ताओ की जीवन शैली व उपभोग शैली के मध्य सम्बन्ध स्थापित किया, जो धनात्मक था। चेज, मैरीलिन, एन्डरसन (1980) ने अध्यापको द्वारा उपभोक्ता शिक्षा मे उपलब्धियों से सम्बन्धित कारको का विश्लेषण किया। विलियमसन, गैराल, विनी (1985) द्वारा रॉकी माउन्टेन राज्य के चयनित स्कूलो मे उच्च माध्यमिक विद्यालयो में छात्रो की उपभोक्ता क्षमता का अध्ययन किया। पाया गया कि वरिष्ठ छात्रो मे उपभोक्ता ज्ञान काफी कम है। कॉम्स, लेटिया, एन० (1983) द्वारा उपभोक्ता शिक्षा एव गृह निर्माण शिक्षा पर अध्ययन हुआ। निष्कर्ष यह था कि गृह अर्थशास्त्री ससद सदस्यो के साथ मिलकर योजना बनाए तो कानूनन स्वीकार योग्य प्रारूप तैयार किया जा सके।

चार्ल्स क्लाट (1973) ने उपभोक्ता एव अर्थशास्त्र शिक्षा से सम्बन्धित ग्रामीण व शहरी छात्रो का तुलनात्मक विश्लेषण किया। ग्रामीण छात्रो का बोध शहरी छात्रों से अधिक था। निश्चित रूप से शहरी वातावरण ने उनके उपभोक्ता शिक्षा के बोध पर कोई प्रभाव नही डाला था। ब्राउन, बॉनी शू (1979) द्वारा वृद्ध व किशोर महिलाओ के उपभोक्ता अर्थशास्त्र ज्ञान का अध्ययन किया गया, जिसमे किशोर महिलाओ का स्तर उच्च रहा।

शिक्षा प्रगति की राष्ट्रीय जॉच (1979) के दौरान 17 वर्षीय किशोरो पर एक शोध कार्य किया गया था। ऐसा पाया गया कि बच्चो की उपभोक्ता अवधारणा के सज्ञानात्मक विकास पर अपेक्षाकृत कम ध्यान दिया जाता है। फॉक्स एव मैकेजी (1978, 1970) ने भी यही पाया कि उपभोक्ता अवधारणा की बहुत कम जागृति हो पाई है। अधिकाश अध्ययनो ने उन दोनो समूहो के उपभोक्ता शिक्षा पर कोई अन्तर नही पाया जो सम्बन्धित औपचारिक शिक्षा ग्रहण कर रहे थे एवं नही कर रहे थे। केवल लेग्रेहर (1979) एव कोग्ले (1977) ने इन दोनो समूहों मे सार्थक अन्तर पाया।

अमेरिका मे एक राष्ट्रीय निर्धारण समिति ने पाया कि माध्यमिक विद्यालय के सभी सकायों के वरिष्ठ शिक्षको मे उच्च स्तर का उपभोक्ता बोध नही था। जर्मन (1979) मे 12% से भी कम ने महाविद्यालयी स्तर पर उपभोक्ता शिक्षा पाई थी। यह भी पाया गया कि शिक्षक प्रशिक्षण मे भी उपभोक्ता शिक्षा पाठ्यक्रम को बहुत कम दृष्टिगत रखा जाता है। इस ओर सुधार हेतु निर्देशन भी नगण्य ही रहा है। हा इस दशक के अन्त तक कई राज्यो में उपभोक्ता शिक्षा किसी-न-किसी रूप मे अस्तित्व मे आ चुकी है।

उक्त ऐतिहासिक विवेचना से यह ज्ञात होता है कि यह कोई नवीन शब्द नही जिसे फैशन के रूप मे कहा जा रहा हो। वास्तविकता यह है कि प्रत्येक व्यक्ति अवश्यमेव एक उपभोक्ता है और मुख्य रूप से उपभोक्ता होने के नाते उसे कुशल भी होना ही चाहिए। इस शिक्षा मे पारगत होने पर न केवल वह अपनी आय का पूर्ण सदुपयोग कर सकेगा वरन् वह सतोष भी प्राप्त कर सकेगा जो कि आज के मशीन युग मे दुर्लभ पूजी है। भारतीय मूल विचार—

"सतोषी सदा सुखी" एक अमूल्य विचार है। सतोष मे ही सुख है। इस सुख को प्राप्त करने के लिए हमे हर व्यक्ति को सक्षम बनाना होगा। वर्तमान समय मे उपभोक्ता शिक्षा का ज्ञान प्रत्येक मानव जीवन के लिए आवश्यक है। अतः प्रत्येक विद्यालय मे उपभोक्ता शिक्षा का ज्ञान कराना अति आवश्यक है।

विद्यालय मे उपभोक्ता शिक्षा के निम्नलिखित प्रमुख उद्देश्य हैं .

वस्तुओं के उचित चुनाव एव उनकी सम्पूर्ण उपयोगिता के सम्बन्ध मे उपभोक्ता की सहायता करना। यह उद्देश्य हमारी अर्थव्यवस्था व समाज मे आने वाली वस्तु के चयन सम्बन्धी कठिनाई को दूर करने के लिए है। हर व्यक्ति की चयन करने की क्षमता का विकास हो सके, विवेकपूर्ण चयन कर सके व उत्पादों के बारे मे जान सके यह अत्यधिक आवश्यक है। विज्ञापन के प्रचार एव प्रसार ने उपभोक्ता की बादशाहत को समाप्त प्राय कर दिया है। वह मूढ मति बन ऐसा विभ्रमित सा भटकता है जिसके चारों ओर चुम्बकीय आकर्षण का घेरा है उसे ज्ञात नही कि वह जो निर्णय लेगा उसमे लाभ होगा या धोखा। रग बिरगे चमकदार पैकिग मे वस्तु विश्वसनीय है या नही। इसी विचार मे उलझा उसे जोखिम भरा कदम उठाना पडता है जिससे वह इस बेरोजगारी व मुद्रा स्फीति के घोर कलयुग मे अपनी खून पसीने से की कमाई को डाल देता है। जुआ है जुआ— सफल हुआ तो लाभ, नही तो ईश्वर ही मालिक। ऐसी विडम्बना मे एक विवेकपूर्ण निर्णय की क्षमता कितना महत्व रखती है। हम स्वयं उपभोक्ता के नाते जानते हैं—अनुभव करते हैं।

उपभोक्ता शिक्षा का दूसरा उद्देश्य और भी महत्वपूर्ण है। हमारा देश एक प्रजातान्त्रिक देश है। यहा सभी को अधिकार प्राप्त हैं जिनके साथ कर्तव्य जुडे हुए है। हमे शिक्षा के द्वारा हर व्यक्ति को इस क्षेत्र मे भी जागृत करना होगा कि आर्थिक व्यवहारो मे उनकी सामूहिक उत्तरदायित्व की भावना क्या होनी चाहिए ? देश के विभिन्न सकटो मे उनका क्या कर्तव्य है ? एक अच्छी आर्थिक नागरिकता के गुण हर नागरिक में विकसित करना आवश्यक है। वास्तव मे आर्थिक नैतिकता के अभाव मे आर्थिक एवं सामाजिक बुराइयो को सर्वथा नष्ट करना तो असम्भव है ही, हम उसे कम भी नही कर सकते।

यही नही, उपभोक्ता शिक्षा के द्वारा उपभोक्ता सगठनो से यह भी अपेक्षा रखते हैं कि वे राष्ट्र को योजना व नीति सुझाए व हमारे प्रजातन्त्र मे सन्तुलन बनाए रखने मे सहायक बने।

खेद इस बात का है कि हमारे देश मे जनता के लिए उपलब्ध समितियां व सगठन से जनता ही परिचित नही। ऐसी स्थिति मे उससे लाभ उठाने की बात तो दिवास्वप्न ही हो सकती है। वास्तव मे उपभोक्ता शिक्षा के द्वारा उपभोक्ताओं को स्वतन्त्र व्यापार आयोग, खाद्य एव औषध निवारण समिति, गृह अर्थशास्त्र ब्यूरो, कृषि विभाग की उपभोक्ता समिति एव अन्य स्वतन्त्र राज्य एवं स्थानीय निकायो के बारे मे निश्चय ही जानना चाहिए, जिससे वे उसका पूरा लाभ उठा सके।

प्राचीन काल से यदि देखें तो आर्थिक क्रिया के नाम पर कृषि या पशुपालन साथ ही वस्तु विनिमय तक ही व्यक्ति पहुँचता था लेकिन वर्तमान समय मे यदि आर्थिक क्रियाओ की विभिन्नता एवं जटिलता को देखे तो प्रत्येक व्यक्ति के लिए समस्त जानकारी प्राप्त करना असम्भव है। आर्थिक विकास की प्रतियोगिता मे यह प्रतियोगिता बढ़ती ही जा रही है। जो कल नया था आज काफी पुराना हो चुका होता है। जो आज सामने आ रहा है कल तक वह आउट डेटेड हो जाएगा। ऐसी स्थिति में व्यक्ति के जीवनयापन के लिए आधारभूत आर्थिक क्रियाओ के अभाव मे व्यक्ति के अस्तित्व को ही खतरा होता जाएगा। इसलिए आर्थिक विकास की दृष्टि से भी उपभोक्ता शिक्षा का महत्व बढता जा रहा है।

वर्तमान आर्थिक क्रियाओ ने उपभोक्ताओं की व्यस्तता को बहुत अधिक बढ़ा दिया है। अब वह समय भी नही है जब व्यक्ति अपने जीवन में "प्रयत्न एव भूल" के सिद्धान्त पर कई बार गलती कर के पुनः अपने कार्य को सुधार लेता था। आज की जीवन शैली मे दौडकर भागना के साथ ही समस्त कार्य सम्पन्न करना आवश्यक हो गया है। इसलिए आवश्यकता इस बात की है कि उपलब्ध सीमित समय में यह दक्षतापूर्वक अपने कार्यो का संचालन कर सके। और यह दक्षता केवल शिक्षण व प्रशिक्षण से ही लायी जा सकती है। और फिर शिक्षा का आधुनिकतम अर्थ मानव का व्यापक व संतुलित विकास ही है।

सामाजिक, आर्थिक, शैक्षिक, पारिवारिक, सास्कृतिक आदि सभी क्षेत्रो मे विकास हो सके—वही मही शिक्षा पद्धति है। प्रश्न यह है कि क्या हमारी शिक्षा पद्धति यह सब कर पा रही है ? उत्तर सकारात्मक कभी नही हो सकता क्योंकि आज नौकरी मे प्रवेश करने के बाद भी हमे किसी भी प्रकार की आर्थिक क्रिया करने के लिए हजारो पर निर्भर रहना पड़ता है। अमेरिका व अन्य विकसित देशो मे बैंक की खिडकी के सामने जाकर कार रुकती है व कम्प्यूटर की सहायता से पैसे निकालने का कार्य क्षणो मे हो जाता है परन्तु भारत मे स्नातक एव अधिस्नातक स्तर पर छात्रो को मनीऑर्डर, रजिस्ट्री, बैंक मे खाते खोलने, रुपये जमा करने जैसी अनेक दैनिक आर्थिक क्रियाओ को करने के लिए दूसरों का मुह देखना पडता है। उनमे आत्मविश्वास की भारी कमी दृष्टिगोचर होती है।

वर्तमान शिक्षा पद्धति ने हमे इस क्षेत्र मे पगु बना बना दिया है जो कि दुःख का विषय है। शिक्षा पद्धति को उपयुक्त बनाने के लिए "उपभोक्ता शिक्षा" का सम्मिलित किया जाना आवश्यक है।

एनसायक्लोपीडिया ओफ मोडर्न एज्यूकेशन का मत है कि उपभोक्ता शिक्षा का उद्देश्य व्यक्ति को वस्तुओ एव सेवाओं का बौद्धिक एव विभेदकारी उपभोक्ता बनाना है। क्रय के लिए उपलब्ध वस्तुओं व सेवाओ में वृद्धि, प्रतियोगी विज्ञापन एव विक्रय दबाव का बढता प्रभाव, वस्तुओ एव सेवाओं का कार्यालयी एव अधिकृत मूल्याकन का अपेक्षाकृत अभाव—यह समस्त कारक सामने हैं। वास्तव मे छात्रों को विभेदकारी क्रेता बनाने का प्रशिक्षण देने की आवश्यकता है।

सामान्य रूप से इस विषयवस्तु के क्षेत्र मे वस्तुओ जैसे भोजन, वस्त्र आदि का क्रय, बीमा एव मनोरजन सुविधाओं जैसी सेवाओ का क्रय एव वित्तीय प्रबन्ध करना जैसे बजट बनाना, किश्तो मे क्रय करना आदि आता है।

इसके शुभारम्भ का प्रगतिशील अध्यापकों ने समर्थन किया था क्योंकि इसने विषय-वस्तु व शिक्षण पद्धति दोनो ही दृष्टि से परम्परागत साधनों से मुक्ति देने का कार्य किया था। यह विषय भी ऐसा था जो कि बालक के प्रत्यक्ष एव तात्कालिक रुचि का था। साथ ही यह जनता की स्थिति में धीरे-धीरे सुधार लाने का सर्वोतम आधार था। कईयो ने इसका समर्थन किया तथा प्रत्यक्ष साधनो द्वारा पढाना पसन्द किया। वे पाठ्यपुस्तको का सदैव प्रयोग किए जाने के पक्ष मे नही थे।

निर्देशन के औपचारिक तरीको के स्थान पर क्षेत्र में प्रायोजनाओं व प्रयोग को ही सामान्यत स्वीकार किया गया। अब यह विषय विकास के दर्द से पीड़ित है। उपभोक्ता शिक्षा के विषय क्षेत्र पर विवाद छिडा हुआ है कि इसे किस विषय के साथ पढाया जाए। भारतीय परिस्थितियो मे इसे कहा व कैसे पढाया जाए यह विचारणीय प्रश्न है। आवश्यकता इस बात की है कि इसके महत्व को देखकर इसे प्रत्यक्ष या अप्रत्यक्ष रूप से स्तर के अनुसार कही कम तो कही अधिक सभी सम्भावित विषयो के साथ जोडा जा सकता है। उदाहरण के लिए—

भूगोल—दुकानों का स्थानीय सर्वे, विभिन्न प्रकारों में विभाजन, उनका मानचित्र बनाना, आदि।

इतिहास—दुकानो व खरीददारी का इतिहास, उत्पादनों के इतिहास को ज्ञात करना, कानूनो का इतिहास आदि।

भाषा—बिक्री साहित्य एव विज्ञापन पत्रो का परीक्षण, शब्दो का प्रयोग आदि।

कला—अच्छा एव बुरा आकल्प, लेबल्स, लपेटने वाला कागज, विज्ञापन का चित्रात्मक पक्ष, सौन्दर्य व सतुलन आदि।

गणित—व्यक्तिगत बजट बनाना, किराए लेना, उधार लेना या अभी वस्तु प्राप्त कर बाद में भुगतान करने के अन्य तरीके, बचत, मोलभाव करना, विशिष्ट निवेदन (भेट, छूट आदि) विशिष्ट साख निवेदनो का मूल्यांकन आदि।

गृह विज्ञान—वस्तुओ का स्तर, उनकी मात्रा व गुणात्मकता, घर खरीदना, नए साधन सुविधा की विशेषताए, लेबल या उपयुक्त सूचनायुक्त लेबल, पारिवारिक व्यय, बजट, सज्जा आदि।

नागरिक शास्त्र—उपभोक्ता सरक्षण विभाग, नागरिक सलाहकार ब्यूरो, भार एव मापन पर्यवेक्षक, सार्वजनिक स्वास्थ्य निरीक्षक, कानून व अधिकार आदि।

अर्थशास्त्र—प्राथमिकताओ का निर्धारण, आय का अधिकतम उपयोग, बचत के लाभ, सरल निवेश के तरीके,

अच्छे आर्थिक नागरिकता के दायित्व व गुण, सरकारी व गैर सरकारी आर्थिक सस्थाओ का परिचय, जनसख्या, शिक्षा, साधनो का प्रयोग आदि।

वाणिज्य—दैनिक आर्थिक व व्यावसायिक सेवाओ का ज्ञान, संस्थाओ के उपयोग के उतम तरीके आदि।

विज्ञान—जनसख्या शिक्षा, पर्यावरण सरक्षण, स्वच्छता व स्वास्थ्य मे ध्यान देने की बाते, लाभ, साधनों के दोहन के उपाय आदि।

उक्त सुझावो के मूल मे बोन्ड्स के विचार है—जिनका मत था कि कम या अधिक ही सही किन्तु हर स्तर व हर विषय के माध्यम से हमे नागरिको को कुशल उपभोक्ता बनाने का दृढ विचार करना चाहिए।

उपभोक्ताओ को निश्चित रूप से शिक्षित होने की आवश्यकता है, क्योंकि उन्हे आवश्यकताओ की प्राथमिकताएं भी स्पष्ट होनी चाहिए उन्हे विभिन्न सेवाओ व वस्तुओ के मध्य तुलनात्मक विश्लेषण करने का अवबोध होना चाहिए। उनमे विवेकपूर्ण चयन होना चाहिए जिससे उत्पादक या विक्रेता का प्रभाव न रहे। उपभोक्ताओ को कानून एव अधिकारो का ज्ञान होना चाहिए जिससे आवश्यकतानुसार उनका प्रयोग किया जा सके। जैसे-जैसे वस्तुओं व सेवाओ के प्रकारो व मात्राओ मे वृद्धि होती है क्रय उतना ही कठिन हो जाता है। स्कूल ही ऐसी सस्थाए है जहाँ कि आने वाले कल के उपभोक्ताओ को उनकी खरीददारी व आदतो में विभेदकारी बनाया जा सकता है, उनके अधिकारो व उत्तरदायित्वो का ज्ञान करवाया जा सकता है। यह अत्यधिक महत्वपूर्ण है कि उपभोक्ता शिक्षा उनको मिले जिन्हे इसकी अत्यधिक आवश्यकता है। जो न्यून आय स्तर मे आते हैं। भारत की स्थिति भी आय के स्तर मे विश्व के कई देशो से बहुत न्यून है। अत: यहा इसका महत्व और भी बढ जाता है।

डेल्टा स्तरों पर विद्यार्थियों की शैक्षिक एवं व्यावसायिक रुचियों का अन्वेषण तथा उसका उनके भावी पाठ्यक्रमों हेतु अभिप्राय

डा० (श्रीमती) विमलेश गौतम

ज्योति विहार
16/824, इन्द्रा नगर
लखनऊ

विगत कुछ वर्षों से भारतीय शिक्षा मे आमूल परिवर्तन लाने की बात बड़े जोरो से कही जा रही है और इस दृष्टि से कई महत्वपूर्ण सुझाव भी रखे गए है। इन सुझावो मे से एक है, पाठ्यक्रम का विभिन्नीकरण नवीं कक्षा के बजाय ग्यारहवी कक्षा मे करना। इस सम्बन्ध मे कोठारी आयोग (1964-66) ने अब तक चली आ रही शिक्षा प्रणाली—जिसके अन्तर्गत नवी कक्षा मे विभिन्नीकरण का प्राविधान है—के स्थान पर 11वी कक्षा में विभिन्नीकरण का सुझाव दिया है। उन्होने शिक्षा की जो नई प्रतिकृति (10+2+3) सुझाई है उसके अन्तर्गत 10 वर्षीय सामान्य पाठ्यक्रम के शिक्षण का आयोजन है। इसके पीछे आयोग का प्रमुख तर्क यह है कि आठवी कक्षा पास करने तक छात्रो की रुचियो का समुचित विकास एव निर्धारण नही हो पाता, अतः सामान्य शिक्षा की अवधि को दो वर्ष तक बढाकर विभिन्नीकरण दसवी कक्षा के अन्त मे किया जाए। शिक्षा की यह प्रतिकृति भी अशात' देश मे लागू हो गई है।

इसमें सन्देह नही कि हमारे देश की शिक्षा प्रणाली में आमूल परिवर्तन की आवश्यकता है और उसमे भी पाठ्यक्रम सम्बन्धी सुधारों को प्राथमिकता मिलनी चाहिए। किन्तु, हमे इस बात का भी ध्यान रखना होगा कि ये परिवर्तन राष्ट्र की आवश्यकताओ के अनुरूप होने के साथ-साथ विद्यार्थियो की आवश्यकताओ और रुचियो के भी अनुकूल हो। इसी तथ्य को ध्यान मे रखकर प्रस्तुत शोध अध्ययन का प्रस्ताव रखा गया था। ऐसा सोचा गया था कि इस अध्ययन के द्वारा एक ओर जहा शिक्षा की नवीन प्रतिकृति (10+2+3) मे प्रस्तावित विभिन्नीकरण की योजना के मनोवैज्ञानिक आधार की जाँच हो सकेगी वही दूसरी ओर डेल्टा स्तर पर विद्यार्थियो की शैक्षिक एव व्यावसायिक रुचियो का विश्लेषण उनके लिंग-भेद एव आवासीय (नगरी-ग्रामीण) पृष्ठभूमि के संदर्भ मे करने से ऐसे तथ्य प्रकाश मे आ सकते हैं जो उनके भावी पाठ्यक्रमो की रूपरेखा निर्धारित करने मे अत्यधिक लाभप्रद हो सकते हैं।

उद्देश्य

प्रस्तुत शोध अध्ययन के मुख्य उद्देश्य इस प्रकार है—

1. दोनो डेल्टा स्तरो—कक्षा 8 और 10—पर विद्यार्थियो के शैक्षिक एव व्यावसायिक रुचि-प्रारूपो का तुलनात्मक अध्ययन करना। दूसरे शब्दों में, यह जानने का प्रयास करना कि क्या आठवी कक्षा स्तर पर विद्यार्थियो की शैक्षिक और व्यावसायिक रुचियाँ प्रायः वैसी ही रहती है जैसी दसवी कक्षा के स्तर पर होती हैं अथवा उनमे कोई उल्लेखनीय अन्तर होता है।
2. विद्यार्थियो की शैक्षिक एवं व्यावसायिक रुचियो पर लिंग-भेद का प्रभाव देखना। दूसरे शब्दो मे, इस प्रश्न का उत्तर ढूढना कि क्या डेल्टा स्तरो पर लड़को और लडकियो की शैक्षिक और व्यावसायिक रुचियाँ एक-सी होती हैं अथवा उनमे कोई सार्थक अन्तर पाया जाता है ?
3. शहरी तथा ग्रामीण विद्यार्थियो की शैक्षिक एवं व्यावसायिक रुचियो की तुलना करना। दूसरे शब्दो मे, यह जानने का प्रयास करना कि डेल्टा स्तर के विद्यार्थियो की शैक्षिक एव व्यावसायिक रुचियो पर उनके आवासीय परिवेश (नगरी तथा ग्रामीण) का क्या प्रभाव पडता है।

4. डेल्टा स्तर पर विद्यार्थियो की शैक्षिक एव व्यावसायिक रुचियो के पाठ्यक्रम सम्बन्धी अभिप्रायो का विवेचन करना। दूसरे शब्दो मे यह जानने का प्रयास करना कि वर्तमान शोध अध्ययन के परिणाम डेल्टा स्तर पर किस प्रकार के पाठ्क्रमों के आयोजन की आवश्यकता की ओर सकेत करते है।

इसमें सन्देह नही कि हमारे देश की शिक्षा प्रणाली मे आमूल परिवर्तन की आवश्यकता है और उसमें भी पाठ्यक्रम सबधी सुधारों को प्राथमिकता मिलनी चाहिए। किन्तु, हमें इस बात का भी ध्यान रखना होगा कि ये परिवर्तन राष्ट्र की आवश्यकताओं के अनुरूप होने के साथ-साथ विद्यार्थियों की आवश्यकताओं और रुचियों के भी अनुकूल हो। इसी तथ्य को ध्यान में रखकर प्रस्तुत शोध अध्ययन का प्रस्ताव रखा गया था। ऐसा सोचा गया था कि इस अध्ययन के द्वारा एक ओर जहां शिक्षा की नवीन प्रतिकृति (10+2+3) में प्रस्तावित विभिन्नीकरण की याजना के मनोवैज्ञानिक आधार की जाच हो सकेगी वही दूसरी ओर डेल्टा स्तर पर विद्यार्थियों की शैक्षिक एवं व्यावसायिक रुचियो का विश्लेषण उनके लिंग-भेद एवं आवासीय (नगरी-ग्रामीण) पृष्ठभूमि के संदर्भ में करने से ऐसे तथ्य प्रकाश में आ सकते हैं जो उनके भावी पाठ्यक्रमो की रूपरेखा निर्धारित करने में अत्यधिक लाभप्रद हो सकते है।

परिकल्पनाएं

प्रस्तुत शोध अध्ययन मे परीक्षण हेतु निम्नलिखित परिकल्पनाओ का प्रतिपादन किया गया था—

1. आठवी तथा दसवी कक्षा के विद्यार्थियो की रुचियो के वरीयता-क्रमो मे सार्थक सहसम्बन्ध होगा।
2. रुचियो के अधिकाश क्षेत्रो मे आठवी तथा दसवी कक्षा के विद्यार्थियों के प्राप्तांकों मे सार्थक अन्तर नही होगा।
3. लडको तथा लड़कियों की रुचियों के वरीयता-क्रमों मे सार्थक भिन्नता होगी।
4. रुचियो के अधिकाश क्षेत्रो मे लडको तथा लडकियो के प्राप्तांकों मे सार्थक अन्तर होगा।
5. ग्रामीण तथा शहरी विद्यार्थियो की रुचियो के वरीयता-क्रमो मे सार्थक भिन्नता होगी।
6. रुचियो के अधिकाश क्षेत्रो मे ग्रामीण तथा शहरी विद्यार्थियो के प्राप्ताको मे सार्थक अन्तर होगा।

न्यादर्श

प्रस्तुत अध्ययन मे स्तरीकृत यादृच्छिक (स्ट्रेटीफाइड रैंडम) विधि का अनुसरण करते हुए कुल 1,000 विद्यार्थियो को शामिल किया गया है जिसमे से प्राचीन प्रणाली के डेल्टा स्तर, अर्थात कक्षा-8 से 600 विद्यार्थी तथा नवीन प्रणाली के डेल्टा स्तर, अर्थात् कक्षा-10 से 400 विद्यार्थी लिए गए। कक्षा 8 से चयन किए गए 600 विद्यार्थियो मे से 300 ग्रामीण तथा 300 शहरी विद्यार्थी लिए गए जिनमे से प्रत्येक समूह मे 150 बालक तथा 150 बालिकाए ली गई। कक्षा 10 के 400 विद्यार्थियों का चयन केवल शहरी क्षेत्र से किया गया क्योकि ग्रामीण अचलो मे शिक्षा की नवीन प्रणाली (10+2) वाले विद्यालय उपलब्ध नही थे। शहरी क्षेत्र के इन 400 विद्यार्थियो मे 200 बालक तथा 200 बालिकाए सम्मिलित की गई।

उपकरण

इस अध्ययन के प्रदत्तो के संकलन हेतु निम्नलिखित उपकरणो का प्रयोग किया गया—

1. सूचना प्रपत्र, जिसका निर्माण शोधकर्त्री द्वारा विद्यार्थियो के लिंग-भेद, आवासीय पृष्ठभूमि, आदि के सम्बन्ध मे जानकारी प्राप्त करने के लिए किया गया था।
2. एस० पी० कुलश्रेष्ठ द्वारा निर्मित शैक्षिक रुचि प्रपत्र।
3. एस० पी० कुलश्रेष्ठ द्वारा निर्मित व्यावसायिक रुचि प्रपत्र।

प्रदत्त-विश्लेषण

इस अध्ययन से आकडों के विश्लेषण हेतु निम्नलिखित साख्यिकीय प्रविधियो का प्रयोग किया गया है—

1. विभिन्न स्वतन्त्र चरो के आधार पर निर्मित विषयो के विभिन्न उप-समूहो. का प्रत्येक रुचि-क्षेत्र मे मध्यमान प्राप्ताक तथा प्रामाणिक-विचलन ज्ञात किया गया।

2. प्रत्येक उपसमूह मे विभिन्न रुचि-क्षेत्रो की सापेक्षित स्थिति ज्ञात करने हेतु (अर्थात् यह जानने के लिए कि किस उपसमूह मे कौन सी रुचि अधिक प्रबल है और कौन सी कम) प्रत्येक रुचि क्षेत्र के मध्यमान प्राप्ताको के आधार पर उनका कोटि निर्धारण (रैंकिग) किया गया।

3 विभिन्न उपसमूहो द्वारा विभिन्न रुचि-क्षेत्रो में प्राप्त औसत प्राप्ताको के मध्य अन्तर की सार्थकता की जांच हेतु टी-परीक्षण का प्रयोग किया गया।

निष्कर्ष

डेल्टा कक्षाओ के सन्दर्भ मे—डेल्टा स्तरों (कक्षा 8 और 10) पर विद्यार्थियो की व्यावसायिक रुचिया प्राय: एक सी हैं। इस सम्बन्ध मे उपरोक्त कक्षाओ के विद्यार्थियो की व्यावसायिक रुचियों के वरीयता-क्रमो के मध्य सहसम्बन्ध ज्ञात करने हेतु कुल तीन विश्लेषण (लडको, लडकियो, तथा लडकों व लडकियो के मिश्रित समूहों के लिए) किए गए जिनमे से प्रत्येक विश्लेषण मे सहसम्बन्ध गुणाक .01 स्तर पर सार्थक पाया गया।

किन्तु शैक्षिक रुचियो के सम्बन्ध मे प्रस्तुत शोध के साक्ष्य बहुत स्पष्ट परिणाम प्रस्तुत करते नही दीखते। इस सम्बन्ध मे किए गए कुल तीन विश्लेषणों (लडको, लडकियो तथा लडको और लडकियो के मिश्रित समूहो के लिए) मे से केवल एक (लड़को वाले) में दोनो कक्षा-स्तरो की रुचियो के वरीयता-क्रमों के मध्य सहसम्बन्ध गुणाक 05 स्तर पर सार्थक पाया गया।

दोनो कक्षा स्तरो के रुचि प्राप्ताको के मध्य अन्तर की सार्थकता की जॉच करने पर देखा गया कि विभिन्न विश्लेषणो मे एक से परिणाम न मिलकर अलग-अलग परिणाम हासिल हुए। उदाहरण के लिए, लडको पर एकत्रित ऑकड़ो के विश्लेषण मे देखा गया कि शैक्षिक रुचि के कुल 7 क्षेत्रो मे से केवल तीन (ललित कला, गृह विज्ञान और मानविकी) और व्यावसायिक रुचि के 10 क्षेत्रो मे से 9 क्षेत्रों मे (वैज्ञानिक को छोड़कर शेष सबमे) दोनो कक्षा स्तरो के प्राप्ताको के मध्य सार्थक अन्तर पाया गया। ध्यान देने योग्य है कि इन सभी क्षेत्रो मे आठवी कक्षा के मध्यमान प्राप्ताक दसवी कक्षा के मध्यमान प्राप्ताको की अपेक्षा अधिक पाए गए।

किन्तु इसके विपरीत लडकियो पर एकत्रित आँकड़ो के विश्लेषण मे देखा गया कि शैक्षिक रुचि के कुल 7 क्षेत्रो मे से 4 क्षेत्रो (वाणिज्य, गृह विज्ञान, विज्ञान और प्रौद्योगिकी) मे तथा व्यावसायिक रुचियो के कुल 10 क्षेत्रो मे से 5 क्षेत्रो (प्रशासनिक, वाणिज्यिक, निर्माणात्मक, सामाजिक तथा घरेलू) मे दोनो कक्षाओ के मध्यमान प्राप्तांको के मध्य सार्थक अन्तर पाया गया। इन क्षेत्रो मे मध्यमानो के सतुलन के सम्बन्ध मे पाया गया कि कुछ क्षेत्रों (जैसे—विज्ञान, प्रौद्योगिकी, प्रशासनिक तथा सामाजिक) मे दसवी कक्षा का प्राप्ताक आठवी कक्षा की अपेक्षा अधिक था जब कि शेष क्षेत्रो (जैसे—गृह विज्ञान, निर्माणात्मक तथा घरेलू) मे आठवी कक्षा का प्राप्ताक दसवी कक्षा की अपेक्षा अधिक था।

दोनों कक्षा-स्तरो पर लडको तथा लडकियो के मिश्रित समूहो की परस्पर तुलना करने पर देखा गया कि शैक्षिक क्षेत्र के विज्ञान और व्यावसायिक क्षेत्र के वैज्ञानिक और कलात्मक को छोडकर शेष सभी क्षेत्रों मे दोनो कक्षा-समूहो के मध्य सार्थक अन्तर था। इनमे से वाणिज्य, प्रौद्योगिकी (शैक्षिक रुचि) वैज्ञानिक तथा सामाजिक (व्यावसायिक रुचि) क्षेत्रो मे दसवी कक्षा के प्राप्ताक आठवी कक्षा की अपेक्षा अधिक थे जब कि शेष रुचि-क्षेत्रो मे आठवी कक्षा के प्राप्ताक दसवी कक्षा की तुलना में अधिक थे।

इस प्रकार, उपरोक्त साक्ष्यो के आधार पर शोधकर्त्री द्वारा प्रतिपादित इस शोध अध्ययन की परिकल्पना सख्या। और 2 केवल आशिक रूप मे ही सही प्रमाणित हो सकी 1

लिंगीय समूहों के सन्दर्भ मे—प्रस्तुत अध्ययन के परिणाम इस बात की पुष्टि करते है कि लडकों तथा लडकियो की रुचियो मे पर्याप्त अन्तर है।

जहा तक शैक्षिक रुचियो के वरीयता-क्रमों का प्रश्न है, आठवी कक्षा स्तर पर गृह विज्ञान और ललित कला को लड़कियो ने क्रमश. प्रथम और द्वितीय वरीयता-क्रम

प्रदान किया जबकि लडको ने इन विषयो को क्रमशः सातवा (अर्थात अन्तिम) और छठा वरीयता-क्रम प्रदान किया। इसी प्रकार दसवी कक्षा स्तर पर लडको ने प्रौद्योगिकी को प्रथम और गृह विज्ञान को अंतिम वरीयता क्रम प्रदान किया जब कि लडकियो ने ललित कला को प्रथम और कृषि को अंतिम स्थान दिया। दोनों ही कक्षा-स्तरों पर लडको और लडकियो की शैक्षिक रुचियों के वरीयता-क्रमो के मध्य सार्थक सहसम्बन्ध नही पाया गया।

किन्तु व्यावसायिक रुचियो के सम्बन्ध मे परिणाम इससे थोड़े भिन्न हैं। यहा देखा गया कि आठवी कक्षा स्तर पर दोनों समूहो (लड़को और लड़कियो) की व्यावसायिक रुचियो के वरीयता-क्रमो के मध्य सहसम्बन्ध गुणाक सार्थक नही था (सारिणी 5 2) जब कि दसवीं कक्षा स्तर पर इनके वरीयता-क्रमो मे .05 स्तर पर सार्थक सहसम्बन्ध पाया गया।

आठवी तथा दसवी कक्षा के कुल लडको तथा कुल लडकियो के समूहो की परस्पर तुलना करने पर देखा गया कि शैक्षिक तथा व्यावसायिक दोनो ही रुचि क्षेत्रो मे उक्त लिंगीय समूहो के वरीयता-क्रमो मे सार्थक सह-सम्बन्ध नही पाया गया। अर्थात दोनो समूहो (लडको व लडकियो) की रुचि वरीयताए एक दूसरे से बिल्कुल अलग हैं।

विभिन्न रुचि-क्षेत्रो मे दोनो समूहो (लड़को और लडकियो) के मध्यमान प्राप्ताको की तुलना करने पर देखा गया कि रुचियो के अधिकांश क्षेत्रो मे इनके प्राप्ताको मे सार्थक अन्तर है—

आठवी कक्षा स्तर पर शैक्षिक रुचियो के कुल 7 क्षेत्रो में से 1 (मानविकी) को छोड़कर शेष सबमें तथा व्यावसायिक रुचियो के कुल 10 क्षेत्रो मे से 2 (निर्माणात्मक और साहित्यिक) को छोडकर शेष सबमे दोनों लिंगीय समूहो के मध्यमान प्राप्ताको मे सार्थक अन्तर पाया गया। शैक्षिक क्षेत्र में कृषि, वाणिज्य, विज्ञान तथा प्रौद्योगिकी मे लडकियों की अपेक्षा लड़को की रुचि अधिक तीव्र पाई गई (सार्थकता स्तर .01) जबकि ललित कला और गृह विज्ञान में लडकिया लड़को की अपेक्षा अधिक तीव्र रुचि वाली पाई गई। व्यावसायिक क्षेत्र मे घरेलू तथा कलात्मक व्यावसायों मे लडकियो के प्राप्ताक लड़को की अपेक्षा सार्थक रूप से अधिक पाए गए जबकि वैज्ञानिक, प्रशासनिक, वाणिज्यक एव कृषि आदि व्यावसायो मे लड़को के प्राप्ताक लड़कियो की तुलना मे सार्थक रूप से अधिक पाए गए।

दसवी कक्षा स्तर पर शैक्षिक रुचियो के क्षेत्र मे विज्ञान के अतिरिक्त शेष सबमे तथा व्यावसायिक रुचियों के क्षेत्रो में निर्माणात्मक और कृषि के अलावा सभी मे दोनों लिंगीय समूहो के मध्यमान प्राप्ताको मे सार्थक अन्तर पाया गया। शैक्षिक क्षेत्र मे कृषि तथा प्रौद्योगिकी मे लडकों की रुचि लडकियों की अपेक्षा अधिक तीव्र पाई गई (सार्थकता स्तर .01) जबकि वाणिज्य, ललित कला, गृह विज्ञान तथा मानविकी मे लडकियो की रुचि लड़कों की तुलना मे अधिक तीव्र पाई गई (सार्थकता स्तर .01)। व्यावसायिक क्षेत्र मे केवल वैज्ञानिक क्षेत्र मे लड़कों के प्राप्ताक लडकियों की अपेक्षा अधिक पाए गए जबकि शेष सभी क्षेत्रो मे लडकियो ने लडको की तुलना मे अधिक तीव्र रुचि का प्रदर्शन किया। इसमे भी घरेलू और कलात्मक क्षेत्रो मे लड़कियों के प्राप्ताक लडको की अपेक्षा असाधारण रूप से अधिक (क्रान्तिक अनुपात क्रमशः 18.60 और 12.10) पाए गए।

आठवी तथा दसवी कक्षा के कुल लडको तथा कुल लडकियो के समूहों की परस्पर तुलना करने पर पाया गया कि शैक्षिक रुचि के सभी 7 तथा व्यावसायिक रुचि के सभी 10 क्षेत्रो मे लडको तथा लडकियों के मध्यमान प्राप्ताको मे सार्थक अन्तर था। शैक्षिक क्षेत्र में ललित कला और गृह विज्ञान तथा व्यावसायिक क्षेत्र मे साहित्यिक, निर्माणात्मक और कलात्मक क्षेत्रो में लडकियो ने लडको की अपेक्षा अधिक तीव्र रुचि प्रदर्शित की जबकि शेष सभी क्षेत्रों में लडको के प्राप्ताक लडकियो की अपेक्षा सार्थक रूप से अधिक पाए गए।

इस प्रकार स्पष्ट है कि शोधकर्मी द्वारा प्रतिपादित परिकल्पना संख्या 3 आंशिक रूप में तथा परिकल्पना सख्या 4 पूर्णतः स्वीकृत हुई।

आवासीय पृष्ठभूमि के संदर्भ मे—आठवी कक्षा स्तर पर शहरी तथा ग्रामीण विद्यार्थियो की शैक्षिक व व्यावसायिक रुचियो के वरीयता-क्रमो मे बहुत समानता पाई गई। उदाहरण के लिए, इस सम्बन्ध मे किए गए कुल तीन विश्लेषणो (जो क्रमश लडको, लडकियो तथा लडको और लड़कियों के मिश्रित समूहो पर आधारित थे) में से प्रत्येक मे शहरी तथा ग्रामीण विद्यार्थियो के रुचि वरीयता-क्रमो मे सार्थक सहसम्बन्ध पाया गया। अर्थात् आठवी कक्षा स्तर पर विद्यार्थियो के रुचि वरीयता-क्रमो पर उनकी आवासीय पृष्ठभूमि का कोई उल्लेखनीय प्रभाव नही पडता है।

दोनो आवासीय समूहो के रुचि प्राप्ताको के मध्य अन्तर की सार्थकता की जाच करने पर देखा गया कि विभिन्न विश्लेषणो मे अलग-अलग परिणाम प्राप्त हुए जो इस प्रकार है—

आठवी कक्षा स्तर पर शैक्षिक रुचियो के 7 क्षेत्रो मे से वाणिज्य और प्रौद्योगिकी को छोडकर शेष 5 क्षेत्रो मे तथा व्यावसायिक रुचियो के सभी 10 क्षेत्रो मे शहरी तथा ग्रामीण लडको के रुचि प्राप्ताको मे सार्थक अन्तर पाया गया। ध्यान देने योग्य है कि इनमे से प्रत्येक क्षेत्र मे ग्रामीण लड़को ने शहरी लड़कों की अपेक्षा उच्च प्राप्ताक प्राप्त किया।

आठवीं कक्षा-स्तर पर शैक्षिक रुचियो के 7 क्षेत्रो मे से केवल दो क्षेत्रो (वाणिज्य और प्रौद्योगिकी) मे तथा व्यावसायिक रुचियो के 10 क्षेत्रो मे से केवल 5 क्षेत्रो (वैज्ञानिक, प्रशासनिक, निर्माणात्मक, सामाजिक तथा घरेलू) में शहरी तथा ग्रामीण लडकियो के रुचि प्राप्ताकों मे सार्थक अन्तर पाया गया। इनमे से निर्माणात्मक तथा घरेलू क्षेत्रो मे ग्रामीण लड़कियो ने शहरी लड़कियो की अपेक्षा अधिक रुचि दिखलाई जबकि शेष क्षेत्रो मे शहरी लडकियो के प्राप्ताक ग्रामीण लड़कियो की तुलना मे अधिक थे।

आठवीं कक्षा स्तर पर कुल शहरी तथा कुल ग्रामीण विद्यार्थियो (लड़कों-लडकियो के मिश्रित समूहो) की परस्पर तुलना करने पर पाया गया कि शैक्षिक क्षेत्र मे केवल गृह विज्ञान तथा व्यावसायिक रुचि के 5 क्षेत्रों (साहित्यिक, वाणिज्यिक, निर्माणात्मक, कृषि तथा परसुयेसिव) मे दोनो आवासीय समूहो के मध्यमान प्राप्ताकों मे सार्थक अन्तर था। इनमे से प्रत्येक रुचि-क्षेत्र मे ग्रामीण समूह का प्राप्ताक शहरी समूह की तुलना मे अधिक था।

अतः उपरोक्त साक्ष्यो के आधार पर इस अध्ययन की परिकल्पना-5 पूर्णत अस्वीकृत हो गई जब कि परिकल्पना-6 आशिक रूप से सही प्रमाणित हुई।

शैक्षिक अभिप्राय

(अ) **पाठ्यक्रम के विभिन्नीकरण हेतु अभिप्राय**—इस अध्ययन का एक महत्वपूर्ण निष्कर्ष यह है कि आठवी तथा दसवी कक्षा स्तर के विद्यार्थियो की रुचि वरीयताए प्राय. एक सी है। दूसरे शब्दो मे, जिन रुचियो को आठवी कक्षा के विद्यार्थियो ने उच्च वरीयता-क्रम प्रदान किया है उन्ही रुचि-क्षेत्रो के दसवी कक्षा के विद्यार्थियो ने भी उच्च वरीयता-क्रम प्रदान किए है। इसी प्रकार दोनो कक्षा स्तरो पर निम्न वरीयता-क्रम वाले रुचि-क्षेत्रो मे भी काफी समानता पाई गई। इसका अर्थ यह हुआ कि पाठ्यक्रम का विभिन्नीकरण चाहे नवी कक्षा मे किया जाये अथवा ग्यारहवी कक्षा मे, छात्रो के रुचि-प्रारूपो से उसका कोई सम्बन्ध नही स्थापित किया जा सकता। क्योकि, जैसा कि इस अध्ययन के आकड़े पुष्टि करते है, जिन क्षेत्रो मे आठवी कक्षा के छात्र अधिक रुचि लेते है उन्ही क्षेत्रो मे दसवी कक्षा के छात्र भी अधिक रुचि प्रदर्शित करते है। उनकी रुचि-वरीयताओं मे आठवी से दसवी तक कक्षा वृद्धि के साथ कोई उल्लेखनीय परिवर्तन नही सिद्ध होता।

फिर भी, इस अध्ययन के आकड़ो मे कुछ अन्य ऐसी महत्वपूर्ण प्रवृत्तियां पाई गई है जो निश्चित रूप से कोठारी आयोग (1964-66) के इस मत की पुष्टि करती है कि पाठ्यक्रम का विभिन्नीकरण ग्यारहवी कक्षा मे होना अधिक उपयुक्त है। उदाहरणार्थ, शैक्षिक तथा व्यावसायिक रुचियों के अधिकाश क्षेत्रो मे आठवीं कक्षा के विद्यार्थियों के रुचि प्राप्ताको के मध्यमान दसवी कक्षा के लड़कों तथा लडकियो की अपेक्षा सार्थक रूप से अधिक पाए गए जिसका अर्थ यह हुआ कि दसवीं कक्षा की तुलना मे आठवी कक्षा स्तर पर

छात्रो की रुचिया अधिक विस्तृत होने के साथ-साथ अधिकाश क्षेत्रो मे अधिक तीव्र भी होती है। दूसरे शब्दो मे, यह परिणाम इस बात की ओर सकेत करता है कि कक्षा स्तर मे वृद्धि होने के साथ-साथ छात्रो की रुचिया पहले की भाति विस्तृत होने के बजाय कुछ सीमित क्षेत्रो मे ही केन्द्रीभूत होने लगती हैं जैसा कि इस बात से स्पष्ट होता है कि कुछ क्षेत्रो मे दसवी कक्षा के मध्यमान प्राप्ताक आठवी कक्षा की अपेक्षा सार्थक रूप से अधिक पाए गए।

अत इस अध्ययन के उपरोक्त परिणामो का कुल मिलाकर शैक्षिक अभिप्राय यह हुआ कि यद्यपि यह सही है कि आठवी तथा दसवी कक्षा के विद्यार्थियो के रुचि वरीयता-क्रमों मे कोई उल्लेखनीय अन्तर नही पाया जा सका फिर भी चूकि आठवी कक्षा स्तर की तुलना मे दसवी कक्षा स्तर तक आते-आते विभिन्न शैक्षिक व व्यावसायिक रुचि-क्षेत्रों मे छात्रो की रुचियो का फैलाव सीमित होकर केवल कुछ विशिष्ट विपयो तक ही सिमट जाता है। अत अच्छा यही होगा कि पाठ्यक्रम का विभिन्नीकरण नवी कक्षा के बजाय ग्यारहवी कक्षा मे किया जाए ताकि छात्र अपनी रुचियो के अनुसार विपयो का चयन कर सके।

एक अन्य महत्वपूर्ण बात, जो इस अध्ययन के परिणामो से उभरती है वह यह है कि ग्यारहवी कक्षा के विभिन्नीकृत पाठ्यक्रम मे पर्याप्त विविधता हो, अर्थात् विभिन्न विद्या-समूहो का प्राविधान हो और प्रत्येक विद्या-समूह मे अधिक से अधिक विषयो का प्रतिनिधित्व हो। क्योकि इस अध्ययन मे सम्मिलित रुचि-क्षेत्रो में से कुछ ही ऐसे क्षेत्र पाए गए जिनमे दसवी कक्षा के छात्रों ने आठवी कक्षा की अपेक्षा अधिक रुचि दिखलाई जिसका अर्थ यह हुआ कि जिन विषयो में दसवी कक्षा स्तर पर छात्रो की रुचि अधिक हो उनके शिक्षण का प्राविधान तो ग्यारहवी कक्षा के पाठ्यक्रम मे होना ही चाहिए, अन्य अनेक विषय भी ऐसे हो सकते है जिनके सम्बन्ध मे छात्रो की रुचियो का आकलन इस अध्ययन मे नही किया जा सकता किन्तु जिनमे दसवी कक्षा के छात्रो की विशेष रुचि हो सकती है।

(ब) पाठ्य विषयों के आयोजन हेतु अभिप्राय— लड़को और लड़कियो के रुचि प्रारूपों का तुलनात्मक अध्ययन करने पर देखा गया कि दोनों समूहो की रुचि वरीयताओं मे पर्याप्त अन्तर है। उदाहरणार्थ, शैक्षिक रुचियो के क्षेत्र मे आठवी कक्षा स्तर पर लडकियो ने गृह-विज्ञान और ललित कला के क्रमशः प्रथम और द्वितीय वरीयता-क्रम प्रदान किया जबकि लडको ने इन विषयो को क्रमश सातवा और छठा वरीयता-क्रम प्रदान किया। इसी प्रकार दसवी कक्षा स्तर पर लडको ने प्रौद्योगिकी को प्रथम और गृह विज्ञान को अतिम वरीयता-क्रम प्रदान किया जब कि लड़कियो ने ललित कला को प्रथम और कृषि को अतिम स्थान प्रदान किया। दोनो ही कक्षा स्तरो पर लडको तथा लडकियो की शैक्षिक रुचियों के वरीयता-क्रमो के मध्य सार्थक सहसम्बन्ध नही पाया गया। अर्थात् दोनो लिंगीय समूहो की शैक्षिक रुचि वरीयताए एक दूसरे से बिलकुल अलग है। इसी बात की पुष्टि विभिन्न रुचि क्षेत्रो मे दोनो समूहो के मध्यमान प्राप्ताको की तुलना करने पर भी देखी गई।

उपरोक्त परिणामो का शैक्षिक अभिप्राय यह हुआ कि विद्यालयी स्तर पर लडको और लडकियो के लिए समान पाठ्यक्रमो के आयोजन का कोई औचित्य नही है। लडकियो के विद्यालयो मे उन विषयो के शिक्षण की व्यवस्था उच्च प्राथमिकता के आधार पर उपलब्ध कराई जानी चाहिए जिनमे उनकी अधिक रुचि पाई गई, जैसे— ललित कला और गृह विज्ञान। चूंकि कृषि और वाणिज्य जैसे विषयो के प्रति लडकियो मे रुचि का अभाव पाया गया। अत उनके विद्यालयो मे इन विषयो के प्राविधान को निम्न प्राथमिकता मिलनी चाहिए। इसी प्रकार लडको के स्कूलो मे प्रौद्योगिकी, विज्ञान और मानविकी के शिक्षण को उच्च प्राथमिकता तथा ललित कला और गृह विज्ञान सरीखे विषयो को निम्न प्राथमिकता दी जानी चाहिए।

इस सम्बन्ध मे एक अन्य ध्यान देने योग्य बात यह है कि शैक्षिक तथा व्यावसायिक रुचियो के कुछ क्षेत्रो मे लडको की रुचि लडकियो की अपेक्षा तथा कुछ मे लडकियो की रुचि लडको की अपेक्षा सार्थक रूप से अधिक पाई गई जबकि अनेक दृष्टियो से ये शैक्षिक अथवा व्यावहारिक विषय लडको तथा लडकियों दोनो के लिए समान रूप से उपयोगी एवं आवश्यक कहे जा सकते है। उदाहरण के लिए आज के वैज्ञानिक एवं औद्योगिक युग मे, जबकि हमारा

देश भी दुनिया के अन्य अग्रणी देशो के साथ कदम मिलाकर चलने के लिए प्रयत्नशील है, हमारे विद्यार्थियो मे विज्ञान, वाणिज्य और प्रौद्योगिकी सरीखे विषयो के प्रति गहन रुचि की आवश्यकता एव उपयोगिता को अस्वीकार नही किया जा सकता। अत आवश्यकता इस बात की है कि हमारे विद्यालयो मे उपरोक्त विषयो के प्रति लडको तथा लडकियो दोनो को समान रूप से उत्प्रेरित एव प्रोत्साहित किया जाए ताकि वे इनमे अपनी रुचियो का समुचित विकास कर भविष्य में भारतीय समाज एवं राष्ट्र के आर्थिक विकास मे योगदान कर सकें।

प्रस्तुत अध्ययन का एक उद्देश्य विद्यार्थियों की रुचियो का अध्ययन उनकी आवासीय पृष्ठभूमि (नगरी तथा ग्रामीण) के संदर्भ मे करना था। इस सम्बन्ध मे एकत्रित आकडो के विश्लेषण से ज्ञात हुआ कि शहरी तथा ग्रामीण समूहो की रुचि वरीयताओ मे पर्याप्त समानता है। उदाहरण के लिए, आठवी कक्षा स्तर पर दोनो ही समूहों के लडको की तीन सर्वप्रमुख शैक्षिक रुचियो मे प्रौद्योगिकी, मानविकी और विज्ञान शामिल है तथा दोनो ही समूहो ने गृह विज्ञान को अतिम वरीयता-क्रम प्रदान किया है। इसी प्रकार आठवी कक्षा स्तर पर दोनो ही समूहो की लडकियो ने गृह विज्ञान, ललित कला, मानविकी, विज्ञान और कृषि को क्रमश: प्रथम, द्वितीय, तृतीय, चतुर्थ और सप्तम स्थान प्रदान किया है। दोनो समूहो के रुचि वरीयता क्रमो मे सहसम्बन्ध गुणाक ज्ञात करने के लिए किए गए कुल तीन विश्लेषणो (जो क्रमश: लडको, लडकियो तथा लडको और लडकियो के सम्मिलित समूहो पर आधारित थे) मे से प्रत्येक मे शहरी तथा ग्रामीण विद्यार्थियो के रुचि-वरीयता-क्रमो के मध्य सार्थक सह-सम्बन्ध पाया गया। ये परिणाम इस बात की ओर सकेत करते हैं कि आठवी कक्षा-स्तर पर विद्यार्थियो के रुचि वरीयता-क्रमों पर उनकी आवासीय पृष्ठभूमि का कोई उल्लेखनीय प्रभाव नही पडता है। अत: इसका शैक्षिक अभिप्राय यह हुआ कि विद्यालयी स्तर पर पाठ्यक्रमो के निर्धारण मे विद्यार्थियो की आवासीय पृष्ठभूमि को आधार नही बनाया जाना चाहिए। दूसरे शब्दों मे शहरी तथा ग्रामीण छात्रो के लिए अलग-अलग पाठ्य विषयो के आयोजन का कोई औचित्य नही है।

एक अन्य रोचक तथ्य, जो शहरी तथा ग्रामीण समूहों के तुलनात्मक अध्ययन से उभरा है और जिसका विद्यालयी पाठ्यक्रमो के आयोजन हेतु महत्वपूर्ण शैक्षिक अभिप्राय कहा जा सकता है, यह है कि आठवीं कक्षा स्तर पर शैक्षिक रुचियो के 7 क्षेत्रों मे से वाणिज्य और प्रौद्योगिकी को छोडकर शेष 5 क्षेत्रो मे तथा व्यावसायिक रुचियो के सभी 10 क्षेत्रों मे शहरी तथा ग्रामीण लडको के रुचि-प्राप्ताको मे सार्थक अन्तर पाया गया और इनमें से प्रत्येक क्षेत्र मे ग्रामीण लडको ने शहरी लडको की तुलना में अधिक अंक प्राप्त किए। अत आवश्यकता इस बात की है कि उपरोक्त कक्षा स्तर पर हमारे शहरी विद्यालयो में लडको की रुचियो को विभिन्न क्षेत्रो मे तीव्रतर बनाने के लिए आवश्यक कदम उठाए जाए।

इसी प्रकार लडकियो पर एकत्रित आकडो के विश्लेषण मे देखा गया कि निर्माणात्मक तथा घरेलू व्यवसायो मे ग्रामीण लड़कियो ने शहरी लडकियों की अपेक्षा अधिक रुचि दिखलाई जब कि वाणिज्य, प्रौद्योगिकी, वैज्ञानिक, प्रशासनिक तथा सामाजिक रुचि-क्षेत्रो मे शहरी लडकियो के प्राप्ताक ग्रामीण लड़कियो की तुलना में सार्थक रूप से अधिक पाए गए। इसका अभिप्राय यह हुआ कि उपरोक्त जिन क्षेत्रो मे जिस समूह की रुचि कम पाई गई उनमे उन रुचियो के समुचित विकास हेतु विद्यालयी स्तर पर विविध कार्यक्रमों के माध्यम से प्रयास किया जाना चाहिए। इससे न केवल नगरी और ग्रामीण समुदायों के विद्यार्थियो मे पाए जाने वाले वर्तमान अन्तर को कम किया जा सकेगा बल्कि राष्ट्रीय विकास की दिशा मे उन सबका समान रूप से सहयोग भी प्राप्त किया जा सकेगा।

समुदाय सह-कार्य एवं शिक्षक

डा० अमरनाथ दत्त गिरि

बी 4/56 बी०
हनुमान घाट
वाराणसी-1

समुदाय सह-कार्य या समुदाय के साथ कार्य करने का प्रशिणात्मक अभ्यास वास्तव मे सामुदायिक कार्य का ही एक अग है। सामुदायिक कार्यक्रम एक अत्यन्त व्यापक पद है, जिसके अन्तर्गत वे समस्त कार्य आते है जिनके द्वारा अधिगमकर्ताओ को आत्मीय एव वर्ग स्तर से उठाकर समुदाय एव समाज के साथ तादात्म्य स्थापित करने के लिए प्राथमिक तौर पर प्रत्यक्षत प्रोत्साहित किया जाता है। समाजीकरण शिक्षा का एक प्रमुख लक्ष्य है क्योकि शिक्षा समाज के हित मे, सामाजिक विकास, परिवर्तन एव प्रगति के लिए एक महत्वपूर्ण अप्रत्यक्ष साधन है। केवल 'ज्ञान' से इस भूमिका को अदा नही किया जा सकता है, ज्ञान को अनुभव के माध्यम से अनुभूति मे बदलना आवश्यक है, ताकि वह जीवन एव आचरण में समाहित एव प्रकट हो सके। इस प्रक्रिया के माध्यम से ही व्यक्ति मे सामाजिक चेतना का विकास हो सकता है। यहा पर सामाजिक चेतना को विकसित करने से तात्पर्य समाज के प्रति आत्मीयता एव एकात्मता की भावना को विकसित करने तथा समाजहित एवं समाज के प्रति अपने उत्तरदायित्व को समझने की शक्ति को विकसित करने से है।

माध्यमिक शिक्षा आयोग (1953-54) ने इसी कारण से विद्यालय को वास्तविक सामाजिक जीवन एव गतिविधियो के केन्द्र के रूप में विकसित करने पर जोर दिया है तथा राष्ट्रीय शिक्षा नीति (1986) मे भी विद्यालय को समाजोन्मुख बनाने पर अधिक बल दिया गया है। आज शिक्षा एक ऐसी अन्तर्वैयक्तिक निर्देशन एवं मार्गदर्शन की प्रक्रिया मानी जाती है जो अधिगमकर्ता को जीवन मे सुसमायोजित एव सफल होने मे सहायक हो एव उसे आत्मनिर्भर बनने एव आत्मविश्वास पूर्ण ढग से कार्य करने के लिए प्रेरित करे। इसके लिए उचित बौद्धिक उत्तेजना का विकास एव अधिगम परिस्थिति का निर्माण करना अध्यापक या शिक्षक का कार्य है। क्योकि अनुकूल निर्भर योग्य अन्तर्वैयक्तिक सम्बन्ध स्थापन एव बौद्धिक उद्दीपनों के उचित ढंग से प्रस्तुतीकरण के माध्यम से ही अधिगम प्रतिफल मे सार्थक वृद्धि सम्भव है। इसके अभाव मे ही आज औपचारिक शिक्षा उत्पादकता से दूर एव क्रमश: समाज से अलग होती जा रही है। शिक्षा की इस भूमिका को अदा करने के पक्ष मे शिक्षक सर्वप्रमुख कार्यकर्ता है, अत: उन्हे विद्यालयीय कार्यक्रमों मे ऐसे कार्यो को सम्मिलित करना होगा जिनके माध्यम से विद्यार्थी समाज की आवश्यकता एव समस्याओ से प्रत्यक्ष रूप से परिचित हो सकें तथा समाजकार्य मे अपना सक्रिय एव सम्भावित सहयोग दे सके। 'समुदाय सह-कार्य' या समुदाय सेवा भी एक ऐसा ही समुदायोन्मुख कार्यक्रम है। जिसके माध्यम से विद्यार्थी समुदाय से परिचित हो सकते हैं एव समुदाय के प्रति अपने उत्तरदायित्व एव कर्तव्यो को समझते हुए उनका पालन करना सीख सकते है। समुदाय सह-कार्य व्यक्ति के 'स्व' या आत्मभाव को क्रमश: 'परिवार' से समूह एव समूह से समुदाय, समाज, राष्ट्र एवं अन्तत: सम्पूर्ण विश्व तक प्रसारित करने मे भी सहायक होता है ताकि सकीर्ण स्वार्थ भावना का परिमार्जन एव उदात्तीकरण सम्भव हो सके एव उनकी अन्तर्निहित शक्ति एव योग्यताओ का रचनात्मक एव बहुजन हिताय अनुकूलतम उपयोग सामाजिक असमानता एव विभेद को समाप्त करने के लिए किया जा सके।

अत: निश्चित रूप से कहा जा सकता है कि यह शिक्षक वर्ग के लिए चुनौती है। यूनेस्को के अन्तर्राष्ट्रीय शिक्षा आयोग के प्रतिवेदन Learning to Be के अनुसार मानव जाति के इतिहास मे शिक्षा जीवन और वास्तविक कार्य से सदा पृथक रही है। जब व्यक्ति विद्यालय जाता है तो कोई काम नही करता है और जब काम करना प्रारम्भ करता है तो विद्यालय जाना बन्द कर देता है। शिक्षा और कार्य का यह पार्थक्य, उनमे यह द्वैत अस्वाभाविक है, अतएव त्याज्य है। प्रो० रईस अहमद के शब्दों मे 'हाथ से काम करना, किसी वस्तु का निर्माण करना और इस प्रक्रिया मे विभिन्न

लोगों के सम्पर्क मे आकर माननीय सम्बन्धो को समझना ही सामुदायिक कार्य है, एवं इन उद्देश्यो की पूर्ति के लिए शिक्षक एव शिक्षक-प्रशिक्षक दोनो की ही भूमिका अति महत्वपूर्ण है' ।

सक्षेप मे हम कह सकते हैं कि समुदाय सह-कार्य सामुदायिक कार्य का एक रूप है जिसका अर्थ है 'सामाजिक कार्य मे समभागी एव सहभागी बनना ।'

मानव जाति के इतिहास में शिक्षा, जीवन और वास्तविक कार्य से सदा पृथक रही है । जब व्यक्ति विद्यालय जाता है तो कोई काम नहीं करता है और जब काम करना प्रारम्भ करता है तो विद्यालय जाना बन्द कर देता है । शिक्षा और कार्य का यह पार्थक्य, उनमें यह द्वैत अस्वाभाविक है, अतएव त्याज्य है । प्रो० रईस अहमद के शब्दों में हाथ से काम करना, किसी वस्तु का निर्माण करना और इस प्रक्रिया में विभिन्न लोगो के सम्पर्क मे आकर मानवीय सम्बन्धों को समझना ही सामुदायिक कार्य है एवं इन उद्देश्यों की पूर्ति के लिए शिक्षक एवं शिक्षक-प्रशिक्षक दोनों की ही भूमिका अति महत्वपूर्ण है ।

उद्देश्य

इन विवेचनो के आधार पर समुदाय सह-कार्य के उद्देश्यो को निम्न ढंग से स्पष्ट किया जा सकता है—

(क) छात्रो मे सामाजिक गुण एव चेतना का विकास करना,

(ख) उन्हें समुदाय एव समाज से प्रत्यक्ष रूप से परिचित करना,

(ग) उन्हे समुदाय की आवश्यकताओ एव अपेक्षाओ के बारे मे जानकारी प्राप्त करने के योग्य बनाना,

(घ) प्रमुख सामाजिक कठिनाइयो, समस्याओ एव विसगतियो के बारे मे जानकारी प्राप्त करने के लिए उन्हे प्रोत्साहित करना, तथा

(ङ) सामाजिक कुप्रथाओ एवं अन्धविश्वासो को दूर करने के लिए उन्हे प्रयत्नशील बनाना । इनके अलावा

(च) सामाजिक कार्यो मे श्रमदान करना,

(छ) अशिक्षा एव अन्य सामाजिक कमियो को दूर करने के लिए वैयक्तिक एव सामूहिक तौर पर सहायता करना,

(ज) समुदाय के उपेक्षित वर्गो की सहायता करना,

(झ) पारस्परिक भेदभाव एव वैमनस्य को समाप्त करने के लिए रचनात्मक प्रयास करना इत्यादि भी समुदाय सह-कार्य के प्रमुख एव महत्वपूर्ण उद्देश्य है ।

समुदाय सह-कार्य के प्रकार

इन उद्देश्यो के अवलोकन के पश्चात् यह धारणा स्पष्ट होती है कि समुदाय सह-कार्य के विभिन्न रूप सम्भव है । व्यावहारिक तौर पर हम उन्हे दो प्रमुख वर्गो मे बाट सकते है—

(क) प्रशिक्षणात्मक समुदाय सह-कार्य

(ख) उपयोगात्मक समुदाय सह-कार्य

प्रशिक्षणात्मक समुदाय सह-कार्य या सेवा के अन्तर्गत वे सभी कार्य आते है जिनका आयोजन छात्रो को किसी उत्पादक या व्यावहारिक हस्तकला या कार्य मे प्रशिक्षण प्रदान करने के लिए औपचारिक ढग से किया जाता है, जैसे—

(क) बाह्य एव आन्तरिक साज-सज्जा,

(ख) स्काउटिंग/गर्ल गाइडिंग,

(ग) सांस्कृतिक कार्यक्रम एव प्रतियोगिता,

(घ) सामाजिक कार्यों मे विद्यालय के अतिरिक्त ससाधनो का समुचित उपयोग,

(ङ) सामाजिक दोष, कुरीतियां एव मान्यताओ के उन्मूलन हेतु प्रशिक्षण कार्यक्रम,

(च) सामूहिक सहभागिता कार्यक्रम ।

साज-सज्जा सम्बन्धी प्रशिक्षण के माध्यम से विद्यार्थियो या अधिगमकर्ताओ म सौदर्न्यात्मक अनुभूति को विकसित करने के लिए प्रयास किया जाता है। सांस्कृतिक कार्यक्रमो के माध्यम से सामाजिक परम्परा, रीति-रिवाज, सस्कृति, लोकप्रथा इत्यादि से परिचित होने का अवसर प्राप्त होता है एव कलात्मक तथा भावात्मक पक्ष का भी विकास होता है ।

विभिन्न प्रकार की प्रतियोगिताए (लेखन, वाद-विवाद, चित्रकला, कहानी कथन, अभिनय, सगीत, इत्यादि) कौशल एव प्रतिभा के पहचान एव विकास हेतु उत्तम अवसर प्रस्तुत करती हैं। इसी प्रकार विद्यालय गृह, उपकरण एव अन्य साधनो का अवकाश काल एव अन्य अवसरो पर सामाजिक हित में उपयोग हेतु प्रशिक्षण अधिगमकर्ताओ के विचार एव भावनाओ को प्रसारित करता है। विभिन्न सामाजिक दोष जैसे छुआछूत, जातिवाद, दहेज, बाल-विवाह, नशासेवन, श्रम के प्रति अनादर, अन्धविश्वास, भ्रष्टाचार, आतकवाद, हिंसा, तस्करी, स्त्री-पुरुष मे भेद-भाव, जातिभेद, इत्यादि को दूर करने के लिए प्रशिक्षण हेतु विचार गोष्ठी, वार्तालाप, परिचर्चा, जनसचार के माध्यमों का प्रयोग एवं जनमत जागरण सम्बन्धी तकनीको का उपयोग किया जा सकता है ।

विभिन्न प्रकार के छात्र, सामूहिक सहभागिता कार्यक्रम जैसे—छात्र परिषद्, छात्र-बैंक, छात्र बुक बैंक, सामुदायिक जीवन शिविर, परिभ्रमण योजना, छात्र न्यायालय, छात्र ससद, छात्र प्रशासनिक केन्द्र, इत्यादि के माध्यम से भी समुदाय सह-कार्य का प्रशिक्षण दिया जा सकता है।

उपयागात्मक या प्रायोगिक समुदाय सह-कार्य वे सेवा कार्य है जिनसे सामुदायिक जनजीवन को प्रयत्क्ष रूप से कुछ-न-कुछ लाभ अवश्य पहुचता हो जैसे—

(क) अनौपचारिक शिक्षा मे सहयोग,

(ख) ग्रामोत्थान एव श्रमदान,

(ग) पास-पड़ोस/मुहल्ले, गाव के निवासियो की सेवा एवं कठिनाइयो को दूर करने मे सहायता,

(घ) उपेक्षित एवं कमजोर वर्गों की सहायता,

(ङ) यायायात के नियमो से परिचित होना एव स्वयंसेवक के रूप मे यातायात के नियमों को सिखाना,

(च) पर्यावरण प्रदूषण से रक्षा के लिए उपाय करना एवं प्रदूषण के खतरो से लोगो को परिचित कराना,

(छ) जनसचार के माध्यम (जैसे—चलचित्र, आकाशवाणी, दूरदर्शन, इत्यादि) का समुचित सामाजिक उपयोग मे सहायता, इत्यादि ।

इन सभी कार्यो के माध्यम से किसी-न-किसी रूप मे विद्यार्थियो के ज्ञान, कौशल, योग्यता तथा क्षमताओं का सामाजिक हित मे नि स्वार्थ भाव से प्रयोग करना सिखाया जाता है। इस कार्यक्रम में शिक्षक के साथ ही अभिभावक एव विद्यालय समुदाय के अन्य सदस्य भी सामूहिक या वैयक्तिक तौर पर सहभागी बन सकते हैं ।

प्रविधि

समुदाय सह-कार्य का आयोजन कई चरणो मे शिक्षक अधिभारी द्वारा किया जाता है। सामान्यत प्रथम चरण मे उपलब्ध ससाधनों का आकलन एव उसके आधार पर बजट तैयार किया जाता है।

द्वितीय चरण मे किसी सामुदायिक सगठन एव समुदाय की आवश्यकता तथा समस्याओ का अध्ययन किया जाता है। अन्त मे योजना का निर्माण किया जाता है ।

तृतीय चरण समुदाय सर्वेक्षण तथा सामुदायिक साक्षात्कार एव सम्बन्ध स्थापन का है। समुदाय के प्रमुख एव वरिष्ठ सदस्यो की सहायता एव उनका विश्वास प्राप्त करने का प्रयास किया जाता है। इसके लिए सामुदायिक कार्यकर्ताओ को सामूहिक रूप से किसी सामुदायिक समारोह मे भाग लेना प्राय. आवश्यक होता है। कभी-कभी विशेष परिचयात्मक कार्यक्रम का भी आयोजन किया जाता है या विद्यालय मे उन्हे किसी विशेष अवसर पर आमत्रित किया जा सकता है। इसके बाद वैयक्तिक सर्वेक्षण किया जाता है ।

चतुर्थ चरण मे समुदाय मे जाकर सेवा एव सहयोग का कार्य समुदाय सह-कार्य के कार्यकर्ताओ के द्वारा किया जाता है ।

अन्तिम चरण में एक सहयोगात्मक अभिभावक-शिक्षक समुदाय प्रमुख सघ की स्थापना की जाती है जिसके सदस्य कार्यक्रम मे सहायता, सुझाव तथा सशोधन के उपाय निश्चित करते हुए कार्यकर्ताओ को प्रोत्साहित करते हैं और कार्यक्रम का मूल्याकन भी करते है।

प्रतिवेदन

समुदाय सह-कार्य के मूल्याकन को आसान बनाने के लिए समुदाय सह-कार्य प्रतिवेदन भी तैयार किया जाता है। प्रत्येक प्रतिवेदन मे निम्न शीर्षक होना आवश्यक है—

(क) प्राक्कथन, (ख) आभार ज्ञापन, (ग) सारणी/चित्र/आलेख सूची, (घ) विवरणिका—

प्रथम अध्याय—प्रस्तावना

समुदाय सह-कार्य : परिचय, लक्ष्य एव उद्देश्य

वर्तमान/चयित कार्य की रूपरेखा

कार्य के उद्देश्य

कार्य का सीमाकन/परिसीमन

द्वितीय अध्याय—कार्य प्रविधि

कार्य योजना

कार्य विधि एव तकनीक

तथ्य/प्रदत्त सकलन एव विश्लेषण

तृतीय अध्याय—परिणाम एव विवेचन

तथ्यो के अनुसार परिणामो का वर्णन

चतुर्थ अध्याय—साराश एव निष्कर्ष

प्राप्त/दिए गए सुझाव

सन्दर्भ-सूची एव परिशिष्ट

(क) सन्दर्भ-सूची

(ख) परिशिष्ट (वृहद् सारिणी, छायाचित्र, प्रयुक्त परीक्षण या सर्वेक्षण, प्रश्नावली या उपकरण की प्रतिलिपि, इत्यादि)।

सन्दर्भ

एडलर, फॉरे तथा अन्य, **लर्निग टु बी**, जार्ज हराय एण्ड कं० लि०, लन्दन, 1972.

अहमद, रईस, **करीकुलम फॉर द टेन इयर स्कूल**, एन० सी० ई० आर० टी०, नई दिल्ली, 1976.

मुखर्जी, आर० के०, **प्राचीन भारतीय शिक्षा**, मोतीलाल बनारसीदास, वाराणसी, 1969

रिपोर्ट ऑफ दी एजुकेशन कमीशन, शिक्षा मन्त्रालय, भारत सरकार, 1966.

राष्ट्रीय शिक्षा नीति, क्रियान्वयन कार्यक्रम, भारत सरकार प्रकाशन, नई दिल्ली, 1986.

श्रीवास्तव, एस० एस०, **शिक्षा मे नवाचार एवं आधुनिक प्रवृत्तियां**, हर प्रसाद भार्गव, आगरा, 1987.

संस्कृत शिक्षण के उद्देश्य : सिद्धान्त व शिक्षणसूत्र

डॉ० सत्यदेव सिंह

प्राचार्य
किशोरी रमण शिक्षक प्रशिक्षण महाविद्यालय
मथुरा

आज की शिक्षा उद्देश्यनिष्ठ शिक्षा है और प्रत्येक विषय के लिए उद्देश्य निर्धारण करने के पश्चात् ही शिक्षण कार्य प्रारम्भ किया जाता है। उद्देश्यविहीन शिक्षा उस नौका के समान है जिसका नाविक अपने निर्दिष्ट स्थान से अनभिज्ञ है। अत. मजिल पर पहुँचने से पहले ही वह या तो पथ-भ्रष्ठ हो जाता है अथवा अनेक बाधाओ से उसे जूझना पडता है।

वस्तुत: शिक्षा का लक्ष्य विस्तृत है, जैसे जीविकोपार्जन के लिए शिक्षा, यश के लिए शिक्षा, सर्वतोमुखी विकास के लिए शिक्षा। इस लक्ष्य तक पहुँचने के लिए प्रत्येक विषय के कुछ उद्देश्य निर्धारित किए जाते है तथा उन्ही के आधार पर पाठ्यक्रम का निर्माण किया जाता है। अन्त मे मूल्याकन के द्वारा छात्रो की उपलब्धि का मापन किया जाता है। इस से स्पष्ट है कि लक्ष्य एक विस्तृत सम्प्रत्यय है तथा उद्देश्य उसे प्राप्त करने के लिए सक्षिप्त विचार है।

व्यक्तित्व के तीन पक्ष होते है, वे तीन पक्ष निम्न हैं—

1. **सज्ञानात्मक पक्ष**—इस पक्ष मे ज्ञान की प्राप्ति करना मुख्य उद्देश्य होता है। इसके लिए ज्ञान अर्थग्रहण व अभिव्यक्त्यात्मक उद्देश्यों को स्थान दिया जाता है। पाठ्यसामग्री के रूप मे साहित्य, व्याकरण, सूक्तियां तथा विभिन्न प्रकार की विषय-वस्तु का समावेश होता है।

2. **भावात्मक पक्ष**—इस पक्ष का सम्बन्ध मनुष्य की भावनाओं से है, अत: इसमे हृदय तत्व की प्रमुखता होती है। व्यक्तित्व के इस पक्ष को समृद्ध बनाने के लिए सस्कृत भाषा के अन्तर्गत अभिरुचि तथा अभिवृत्ति के उद्देश्य रखे जाते है। इन उद्देश्यो द्वारा कल्पना, भावना तथा चिन्तन शक्ति का विकास किया जाता है।

3 **सक्रियात्मक पक्ष**—उपर्युक्त दोनो पक्षो का क्रियात्मक रूप ही सक्रियात्मक पक्ष कहलाता है। शिक्षण उद्देश्यो मे कौशल व उपयोजन को इसी दृष्टि से रखा जाता है। "ज्ञान भार' क्रिया विना" उक्ति के आधार पर इस उद्देश्य द्वारा छात्रों में नए कौशल का विकास किया जाता है।

संस्कृत भारत की एक प्राचीनतम भाषा है। भारत की अधिकाश भाषाओं की शब्द-सम्पदा का आधार संस्कृत की शब्दावली है। साहित्य एवं सस्कृति के स्तर से भी सस्कृत भाषा-निधि अनुपम, अतुलनीय एवं उच्चकोटि की है।

आज संस्कृत भाषा के शिक्षण का न तो उद्देश्य ही स्पष्ट है और न उसके शिक्षण की उचित व्यवस्था ही देश में है। प्रस्तुत लेख में इसी समस्या पर कुछ व्यावहारिक विचार व्यक्त किए गए हैं।

संस्कृत शिक्षण के सामान्य उद्देश्य

1. **ज्ञानात्मक उद्देश्य**—प्रत्येक विषय के शिक्षणार्थ ज्ञानात्मक उद्देश्य सर्वप्रथम होते है। सस्कृत-भाषा मे ज्ञानात्मक उद्देश्यो मे निम्नलिखित तीन बातो को ध्यान मे रखा जाता है।

(क) भाषा तत्वों का ज्ञान प्राप्त करना,

(ख) विषय-वस्तु का ज्ञान प्राप्त करना,

(ग) साहित्य की विविध विधाओ का ज्ञान।

2. **अर्थग्रहणात्मक उद्देश्य**—भाव ग्रहण के लिए भाषा मे सुनकर भाव ग्रहण करना तथा पढकर भाव ग्रहण करना प्रमुख उद्देश्य है। भाषायी कौशल मे इनका विशेष स्थान है। सुनकर अर्थग्रहण के लिए अध्यापक द्वारा वाचन करना तथा छात्रों द्वारा विचारो को ग्रहण करने की प्रक्रिया

चलती हैं। पढकर अर्थग्रहण मे विद्यार्थियो द्वारा विषय-वस्तु के वाचन करने की प्रक्रिया निहृत है। एतदर्थ क्रमशः आदर्शवाचन व अनुकरण वाचन रखे जाते हैं।

3 **अभिव्यक्त्यात्मक उद्देश्य** —भाव प्रकाशन के दो साधन है (1) बोलकर विचारो को अभिव्यक्त करना 'मौखिक अभिव्यक्ति' कहलाता है, (2) लिखकर विचारो को स्पष्ट करना 'लिखित अभिव्यक्ति' के अन्तर्गत आता है। कक्षाकक्ष की अन्त.क्रिया मे अध्यापक द्वारा प्रश्नों का पूछना व छात्रो द्वारा उनके उत्तर देना, इसी उद्देश्य की प्राप्ति के लिए रखे जाते हैं।

4. **कौशलात्मक उद्देश्य** – इस उद्देश्य के अन्तर्गत विद्यार्थियो मे विशेष प्रकार के कौशल उत्पन्न किए जाते है तथा विषय-वस्तु को स्पष्ट करने के लिए चित्र, तालिका, रेखाचित्र, प्रतिमूर्ति आदि बनाना सम्मिलित है। उदाहरणार्थ, व्याकरण का पाठ पढाते समय व्याकरण मे समास व सन्धि का चार्ट बनाना।

5 **अभिरुच्यात्मक उद्देश्य** इस उद्देश्य के अन्तर्गत सस्कृत भाषा तथा साहित्य मे विद्यार्थियो की रुचि को विस्तृत करने के लिए प्रयास किया जाता है। इस उद्देश्य की पूर्ति हेतु सरल सस्कृत मे लिखे गए लेख, श्लोक, सूक्तियाँ आदि पढने व कठस्थ करने के लिए विद्यार्थियो को प्रेरित किया जाता है। आज के वैज्ञानिक युग मे सस्कृत के प्रचार व प्रसार के लिए इस उद्देश्य का विशेष महत्व है।

6. **अभिवृत्यात्मक उद्देश्य**—प्रत्येक साहित्य का उद्देश्य सद्वृतियों का विकास करना है। जिस साहित्य से अच्छी प्रवृतियो का विकास नही होता, वह साहित्य कहलाने के योग्य नही है। साहित्य का अर्थ—'हितेन सहित साहित्यम्'। सस्कृत शिक्षण मे इसका और भी अधिक महत्व है क्योकि सस्कृत भाषा हमारी सस्कृति की भाषा है, सद्प्रवृत्तियो के विकास मे आस्था, श्रद्धा, देश प्रेम, सहृदयता, सम्वेदनशीलता आदि बाते सम्मिलित है।

7. **सृजनात्मकता या मौलिकता का उद्देश्य**—विद्यार्थियों मे पठित विषय-वस्तु प्रत्यक्षदर्शी घटनाओ व स्वानुभूत विचारों के आधार पर मौलिक रचना करने की प्ररणा देना, इस उद्देश्य मे सनिहित है। मौलिकता की प्रेरणा, उच्च कक्षाओं मे जहाँ विद्यार्थियो मे कुछ लिखने की प्रतिभा मुखरित हो, वही दी जाती है। जैसे सस्कृत विषय मे नए ज्ञान-विज्ञान का प्रचार करने के लिए मौलिकता का उद्देश्य परम आवश्यक है।

सस्कृत शिक्षण के विशिष्ट उद्देश्य

विशिष्ट उद्देश्य वे उद्देश्य कहलाते है, जिन्हे कक्षाकक्ष की स्थिति के आधार पर प्रतिदिन पढाये जाने वाले पाठ के लिए तैयार किया जाता है। उपर्युक्त सामान्य उद्देश्य मे पाठ के आधार पर कुछ उद्देश्य छूट भी सकते है, उदाहरणार्थ पद्य पाठ म, लिखित अभिव्यक्ति आवश्यक नही है। व्याकरण पाठ मे अभिवृत्ति का उद्देश्य अनिवार्य नही है। सामान्य उद्देश्यो के साथ अपेक्षित व्यवहारगत परिवर्तनो का चयन करके पाठयोजना बनाना, उसके आधार पर अध्यापन करना तथा अन्त में मूल्याकन करना विशिष्ट उद्देश्यो का कार्य है। इस प्रकार विशिष्ट उद्देश्यों का होना उद्देश्यनिष्ट अध्यापन के लिए एक अनिवार्यता है।

विभिन्न स्तरों के आधार पर संस्कृत शिक्षण के उद्देश्य

भारत मे संस्कृत का अध्ययन-अध्यापन दो प्रकार के विद्यालयो मे होता है (1) सस्कृत पाठशालाओ मे (प्रथमा प्रवेशिका से आचार्य तक) जहा सस्कृत अनिवार्य विषय के रूप मे मात्र भाषा के कुछ अध्ययन के बाद ही प्रारम्भ कर दी जाती है और संस्कृत अध्ययन-अध्यापन का माध्यम भी सस्कृत ही है, (2) दूसरे, वर्तमान शिक्षा प्रणाली मे सामान्य विषय के रूप मे (तृतीय भाषा) सस्कृत का अध्ययन किया जाता है। यहां सस्कृत अध्ययन-अध्यापन का माध्यम मातृ-भाषा है। प्राय. सभी प्रान्तो मे कक्षा 6 से सस्कृत विषय पढाया जाता है। शिक्षक की दृष्टि से सस्कृत-अध्ययन के निम्नलिखित शैक्षिक स्तर हैं—

(1) **प्रारम्भिक स्तर**—(प्रथमा/पूर्वप्रवेशिका अथवा कक्ष 6, 7, 8)

प्रारम्भिक स्तर का आशय कक्षा 6, 7, 8 अथवा सस्कृत पाठशालाओ के प्रथमा/पूर्वप्रवेशिका से है, जहा से सस्कृत कक्षा 6, 7, 8 अथवा सस्कृत का शिक्षण प्रारम्भ किया जाता है।

(क) इस स्तर पर सुनकर व पढ़कर सरल संस्कृत मे प्रस्तुत विषय-वस्तु को समझाना मुख्य उद्देश्य है। इसके लिए सरल गद्य खण्डो को चुना जाता है, जैसे —

कृषक. कृषिकर्म· करोति । स· हलेन क्षेत्राणि पुनः-पुन. कर्षति एव अनेक वारम् कृष्टेषु, क्षेत्रेषु बीजानि वपति, जलेन सिंचति च ।

(ख) सरल संस्कृत खण्डों को शुद्ध व स्पष्ट पढने की योग्यता का विकास करना,

(ग) संस्कृत के अध्ययन के प्रति अभिरुचि बढाने के लिए सरल वाक्याश अथवा श्लोको को कंठस्थ कराना,

(घ) प्रारम्भिक व्याकरण का ज्ञान देना,

(ङ) सग्रन्थन-उपागम द्वारा एक से वाक्यो का उच्चारण करना तथा उनका प्रयोग करना सिखाना। जैसे, स. गच्छति, स पठति, सीता पचति, राम· लिखति इत्यादि ।

(च) संस्कृत से मातृभाषा मे तथा मातृभाषा से सरल वाक्याशों को संस्कृत मे अनूदित करने की क्षमता पैदा करना ।

(2) **मध्य स्तर** : मध्य स्तर के दो भाग है—

(क) **निम्न माध्यमिक**—(कक्षा 9 व 10) जिसमे संस्कृत अनिवार्य विषय के रूप में पढ़ायी जाती है ।

(ख) **माध्यमिक**—(कक्षा 11 व 12) जिसमे संस्कृत वैकल्पिक विषय के रूप मे पढ़ायी जाती है ।

संस्कृत पाठशालाओ की माध्यमा/उपाध्याय कक्षाए भी मध्यस्तर मे ही सम्मिलित है, जहा संस्कृत विषय अनिवार्य है।

इस स्तर पर भाषा के साथ सरल संस्कृत साहित्य का सामान्य परिचय भी दिया जाता है। अतः इस स्तर के उद्देश्य मुख्य रूप से निम्नलिखित हैं—

1 सरल व कठिन संस्कृत वाक्यो को शुद्ध व स्पष्ट रूप से पढने की योग्यता का विकास करना,

2. उचित प्रवाह एवं विराम का सही स्थान पर प्रयोग करना,

3 संस्कृत श्लोकों का उचित लय, आरोह-अवरोह के साथ सस्वर व सुस्वर पाठ करना,

4. छोटे-छोटे लेख, पत्र लिखना, अनुवाद करना, लिखना तथा रचना करना,

5. लोकोक्ति, मुहावरे, सूक्ति, व नीति-श्लोको को मातृभाषा कार्य मे लाना अथवा व्यवहार मे लाना, जैसे—

गद्यांश मे—"बभूव काची नाम राजधानी, तस्याम् सुप्रतापो नाम राजा तत्रैकदा कस्यापि धनिकस्य धर्म चोरयन्तश्चत्वारः चौरा· पृशास्तृ पुरूषैः प्राप्ताः शृंखलया बध्वा राजे निवेदिता ।"

पद्यांश में—

नमस्ते नमस्ते विभो विश्वमूर्ते
नमस्ते नमस्ते चिदानन्द मूर्ते ।
नमस्ते नमस्ते तपोयोग्य गम्यः
नमस्ते नमस्ते श्रुतिज्ञान गम्यः ।।

रचना मे—पत्र रचना, लघुकथा रचना तथा लेख रचना, घटना वर्णन करना आदि सम्मिलित है । वैकल्पिक संस्कृत विषय अध्येताओं के लिए संस्कृत साहित्य की विविध विधाओ का ज्ञान तथा संस्कृत साहित्य के इतिहास का साधारण परिचय देना भी अनिवार्य है। इस स्तर पर छात्रों को छद अलंकारो से भी परिचित कराना उद्देश्य रखा गया है ।

उच्च स्तर . (बी० ए०/एम०ए०, शास्त्री, आचार्य)

1. संस्कृत साहित्य का विशद ज्ञान छात्रो को देना,

2 संस्कृत भाषा के माध्यम से विचार प्रकाशन एव विचार ग्रहण करने की लिखित एव मौखिक रूप में क्षमता प्रदान करना,

3 संस्कृत के ध्वनिविज्ञान व व्याकरण का पूर्ण ज्ञान कराना,

4 उत्कृष्ट साहित्य सकलन की क्षमता उत्पन्न करना,

5. संस्कृत रचनाओ का समालोचनात्मक विवेचन करने की क्षमता का विकास करना,

6 सस्कृत भाषा व साहित्य से सम्बन्धित विषयो पर शोध कार्य करने की क्षमता लाना ।

संस्कृत शिक्षण के विभिन्न सिद्धान्त तथा शिक्षण सूत्र

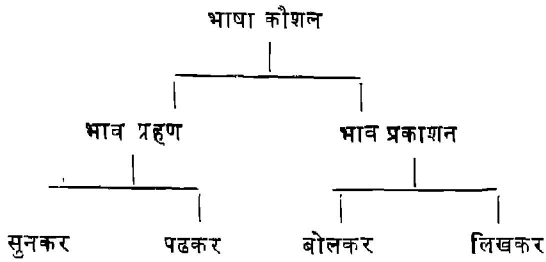
भाषा एक क्रिया प्रधान विषय है। अत: इसमे निरन्तर प्रयोग एव अभ्यास के साथ सैद्धान्तिक पक्ष के अध्ययन का भी महत्व बना रहता है। कक्षाकक्ष अध्यापन की स्थिति मे किसी विषय के अध्ययन-अध्यापन के लिए शिक्षक-शिक्षार्थी तथा पाठ्य विषय तीनो का सामजस्य होना परम आवश्यक है। संस्कृत शिक्षण के लिए भी योग्य शिक्षक इच्छुक विद्यार्थी एव समुचित पाठ्यक्रम एक अनिवार्य शर्त है। इसीलिए कहा जाता है कि "विधिवत् शिक्षा आरम्भ करने से शिशु की स्वाभाविक प्रवृत्ति उसे भाषा सीखने के लिए प्रेरित करती है। इसी स्वाभाविक प्रवृत्ति से प्रेरित होकर बालक मातृभाषा के अतिरिक्त अन्य भाषाए भी सीख लेता है।"

शिक्षण सिद्धान्त

भाषा शिक्षण की प्रक्रिया एक कौशल प्रधान प्रक्रिया है जिसमे रुचि, प्रयोग, आवृति तथा अभ्यास का विशेष महत्व है। अत: एक सफल संस्कृत शिक्षण के लिए कक्षा-अध्यापन के सामान्य सिद्धान्त मुख्यत: इस प्रकार है—

1. स्वाभाविकता का सिद्धान्त
2. रुचि का सिद्धान्त
3. अभ्यास, आवृत्ति एव प्रयोग का सिद्धान्त
4. क्रियाशीलता का सिद्धान्त
5. अनुपात तथा क्रम का सिद्धान्त
6. अभिप्रेरणा का सिद्धान्त
7. वैयक्तिक विभिन्नता का सिद्धान्त, तथा
8. समवाय का सिद्धान्त ।

1. स्वाभाविकता का सिद्धान्त—किसी भी भाषा को सीखने-सिखाने के लिए प्रमुखत: चार कौशलो पर ध्यान दिया जाता है।



उपर्युक्त चारो कौशलो को ज्ञात करने के लिए प्रथम स्थिति मे सुनना व समझना, द्वितीय स्थिति मे उच्चारण करना तथा तृतीय मे पढना व लिखना स्वाभाविक क्रम है।

सस्कृत शिक्षक को कक्षाकक्ष की परिस्थिति मे शुद्ध-उच्चारण, लेखन व सशोधन के प्रति सजगता बरतनी चाहिए। प्रारम्भिक अवस्था मे योग्य सस्कृत शिक्षक, जिसका भाषा पर पूर्ण अधिकार हो, उसे सप्रयास छात्रो को मधुर व्यवहार के साथ भाषा का विशुद्ध ज्ञान कराना अनिवार्य है, फिर शुद्ध एव स्पष्ट उच्चारण से शनै: शनै: बालक अभ्यस्त हो जाएगे।

2. रुचि का सिद्धान्त—किसी भाषा को पढ़ाने के लिए बालक की मानसिक तैयारी होना आवश्यक है, एतदर्थ कक्षा अध्यापन के समय पाठयोजना मे पाठोपस्थापन अथवा प्रस्तावना उपक्रम को महत्व दिया जाता है। चूकि सस्कृत भाषा वर्तमान मे बोलचाल की भाषा नही है, अत. संस्कृत शिक्षण मे रुचि उत्पन्न करना व सस्कृत पठन हेतु छात्रो का मानस बनाना सस्कृत शिक्षक का परम दायित्व है। इसके लिए आकर्षक व ज्ञानवर्द्धक श्रव्य-दृश्य सामग्री का उपयोग किया जाना नितान्त आवश्यक है। इसके साथ-साथ संस्कृत पाठ्य-पुस्तक के सकलित पाठ रोचक व आकर्षक हों, और स्वय शिक्षक की सस्कृत के पठन-पाठन में रुचि हो तो और अच्छा है।

3. अभ्यास, आवृत्ति एवं प्रयोग का सिद्धान्त—भाषा कौशल प्राप्त करने के लिए अभ्यास-आवृत्ति के साथ प्रयोगों का होना अनिवार्य है। कहा भी गया है—

"करत-करत अभ्यास के जडमति होत सुजान" । हमारे यहा सस्कृत तृतीय भाषा व अन्य भाषा के रूप मे पढाई जाती है । अत इसके लिए पुन अभ्यास की और भी अधिक आवश्यकता है तथा अभ्यास मौखिक व लिखित दोनो रूपो मे कराना आवश्यक होगा । सस्कृत की अनेक ध्वनिया यथा-री, ष, छ, आदि ऐसी ध्वनिया है जिनका उच्चारण व लेखन बिना अभ्यास के असाध्य नही तो दुष्कर अवश्य है । सस्कृत व्याकरण मे शब्द, धातु आदि के शुद्ध प्रयोग के लिए बार-बार आवृत्ति, वाक्य गठन करना, सग्रथन द्वारा मौखिक व लिखित अभिव्यक्ति करना परम आवश्यक है । वर्तमान मे सस्कृत व्याकरण, रचना व अनुवाद शिक्षण के लिए आगमन से निगमन (उदाहरण से नियम) की ओर जाने पर बल दिया जा रहा है । अतः कक्षा-अध्यापन मे शिक्षक को इस सिद्धान्त द्वारा पाठ्यपुस्तक के साथ-साथ सस्कृत भाषा के नियमों से भी विद्यार्थियो को उपेक्षित नही रखना चाहिए ।

4. क्रियाशीलता का सिद्धान्त इस सिद्धान्त के अनुसार शिक्षार्थियो का कक्षा मे क्रियाशील होना आवश्यक है । कक्षा में बैठे हुए विद्यार्थियो का शिक्षक के द्वारा समझाए गए विषय को ध्यानपूर्वक सुनना, मन मे आए सशय को पूछना तथा विचार-विमर्श करना क्रियाशीलता के ही पहलू हैं । अतः सस्कृत शिक्षक का दायित्व है कि ऐसी सस्कृत विधियो को व्यवहार मे लाए, जिनमे विद्यार्थी अधिक सक्रिय रह सकें, जैसे—

सस्कृत व्याकरण जैसे क्लिष्ट विषय को पढाने के लिए स्तरानुसार उदाहरण प्रस्तुत कर नियम निकलवाना तथा उन्हे अन्य उदाहरण देने के लिए प्रेरित करना क्रियाशीलता की स्थिति होगी । सम्प्रति कक्षाकक्ष की मौखिक अभिव्यक्ति में शिक्षक व शिक्षार्थी कितने सक्रिय हैं, इसे जानने के लिए नेड फ्लेडर ने दस सूत्रीय सिद्धान्त (सर्वप्रथम सन् 1965 मे) प्रस्तुत किया, तत्पश्चात् रिचर्ड ओबर ने उन्नीस सूत्रीय सिद्धान्त तथा एमिडन हन्टर ने 12 सूत्रीय सिद्धान्त प्रस्तुत किए हैं ।

5. अनुपात तथा क्रम का सिद्धान्त—अनुपात का आशय है कि भाषा शिक्षण के निर्धारित उद्देश्यो को उचित मात्रा में पूरा किया जाए तथा भाषा के समस्त पक्षो की ओर ध्यान देते हुए अभीष्ट बल दिया जाए । क्रम अथवा वर्गीकरण का तात्पर्य है कि प्रत्येक अवस्था मे ज्ञात से अज्ञात की ओर तथा सरल से कठिन की ओर छात्रो को ले जाना । इन सिद्धान्तो पर ध्यान देते हुए अध्यापन करें तो सस्कृत शिक्षण के प्रमुख बिन्दु इस प्रकार होंगे—

1. मौखिक कार्य
2. अध्ययन (गद्य अथवा पद्य)
3. व्याकरण (भाषा तत्व)
4. रचना (मौखिक व लिखित)

6 अभिप्रेरणा का सिद्धान्त—हैरिस के अनुसार अभिप्रेरणा की समस्या शिक्षा मनोविज्ञान तथा कक्षाशिक्षण दोनों के लिए केन्द्रीय महत्व की है । वस्तुत कक्षाकक्ष के कुछ विद्यार्थी अध्ययन काल मे नियमित होते हैं । कक्षा की प्रक्रिया मे सक्रिय रूप से भाग लेते हैं । शिक्षक द्वारा दिए गए गृह कार्य को सही ढग से करते हैं, किन्तु कुछ विद्यार्थी ऐसे भी होते है जो शारीरिक रूप से कक्षा मे उपस्थित तो होते है किन्तु मानसिक रूप से अनुपस्थित रहते है । जो शिक्षार्थी अपने शब्दो, कार्यो तथा व्यवहारो से यह प्रकट करते हैं कि वे उद्देश्यो के लिए प्रयास कर रहे हैं वे अभिप्रेरित हैं, पर जो प्रयास नही कर रहे उन्हे अभिप्रेरणा की आवश्यकता होती है ।

सस्कृत शिक्षक को चाहिए कि विद्यार्थियों को अभिप्रेरणा देने के लिए उनके स्वाभिमान को महत्व दे, उनके व्यक्तित्व का आदर करे तथा छात्र द्वारा की गई त्रुटियो को सहानुभूति एव स्नेह के साथ सशोधित कर । विद्यार्थियो को सस्कृत पठन की प्रेरणा देने के लिए नए-नए पाठो को पूर्व ज्ञान से सम्बद्ध कर पढाए, विषय-वस्तु प्रस्तुतीकरण मे नवीनता लाए । इस प्रकार की परिस्थिति उपस्थित करनी चाहिए, जिसमे शिक्षार्थी शिक्षक द्वारा दिए गए मार्गदर्शन से स्वय प्रयत्न करते रहे और ज्ञानार्जन करने के लिए प्रेरित बने रहे ।

7. वैयक्तिक विभिन्नता का सिद्धान्त— कक्षा के सभी छात्रो की भाषाई योग्यता समान नही होती । प्रत्येक विद्यार्थी पूर्वज्ञान, मानसिक प्रतिभा तथा चारित्रिक गुणो की दृष्टि से पृथक् होता है । अतः भाषा शिक्षक के लिए

अनिवार्य होता है कि प्रशिक्षण कार्य को इस प्रकार आयोजित करे जिससे प्रत्येक विद्यार्थी की वैयक्तिक आवश्यकताओ की पूर्ति होती रहे । कक्षा मे मद-बुद्धि, औसत-बुद्धि तथा प्रतिभाशाली बालको को उचित निर्देशन दिया जाए, इस बात का ध्यान रहे कि प्रतिभाशाली बालको को आगे पढने का अवसर मिलता रहे व मद-बुद्धि और न पिछड जाए । चूकि सस्कृत भाषा भारतीय सस्कृति की वाहिनी है, अत सस्कृत के विद्यार्थी मे विनम्रता, उदारता एव चारित्रकता जैसी सद्वृत्तियो का सचार हो, इसके लिए सस्कृत शिक्षक समुचित पर्यावरण का निर्माण करे ।

8. समवाय का सिद्धान्त—इस सिद्धान्त के अनुसार शिक्षक विषय-वस्तु को स्पष्ट करने के लिए अन्य विषयो का प्रासंगिक रूप से उपयोग करता है, ताकि शिक्षार्थी विषय को भली-भाति ग्रहण कर सके । सस्कृत हमारी मातृभाषा नही है, अत. संस्कृत भाषा शिक्षण मे मातृभाषा हिन्दी का प्रयोग करते हुए तुलनात्मक अध्ययन-अध्यापन करना श्रेयष्कर है । उदाहरणार्थ, सस्कृत लिंग, वचन व लकारो को स्पष्ट करने के लिए मातृभाषा की सहायता ही अधिक लाभकारी होगी और ऐतिहासिक घटनाओ को स्पष्ट करने के लिए भौगोलिक परिवेश को स्पष्ट करना ही लाभप्रद होगा । इसी प्रकार सस्कृत अनुवाद एवं रचना की आधारशिला तो मातृभाषा ही है । साथ ही रूप तत्व तथा वाक्य गठन को मातृभाषा तथा अन्य भाषा के तुलनात्मक अध्ययन व प्रयोग द्वारा सहज जाना जा सकता है, जैसे—अन्य पुरुष एक वचन के प्रयोग हेतु वाक्य रचना इस प्रकार होगी—संस्कृत मे—'गच्छति' का हिन्दी मे वह जाता है होगा । इस प्रकार यह स्पष्ट किया जा सकता है कि सस्कृत सश्लिष्ट भाषा है, जबकि हिन्दी विश्लिष्ट भाषा है । अग्रेजी भाषा के "देयर वाज ए किंग" और संस्कृत मे "तत्रासीत एकोमहीपति" तथा "नन इज देयर" का "नेको अत्र" होगा । इसी प्रकार सस्कृत व हिन्दी के उदाहरणो द्वारा यह बताया जा सकता है कि संस्कृत मे विभक्ति मूल शब्द से जुडी हुई होती है, जबकि हिन्दी मे विभक्ति चिह्न पृथक्-पृथक् होते है ।

शिक्षण सूत्र

कथा अध्यापन के समय विषय को कहा से प्रारम्भ करें, पाठ्य विषय को किस प्रकार विभक्त करे ? विषय-वस्तु अध्यापन का लक्ष्य क्या हो, छात्रो मे अपेक्षित क्या-क्या परिवर्तन करने हैं ? इन सब प्रश्नो के उत्तर के लिए भाषा शिक्षण के साथ प्रत्येक विषय के समान ही, सस्कृत शिक्षण मे भी निम्नलिखित सूत्र अधिक उपयोगी होंगे—

1 ज्ञात से अज्ञात की ओर
2 सरल से कठिन की ओर
3 स्थूल से सूक्ष्म की ओर
4 पूर्ण से अश की ओर
5 विश्लेषण से सश्लेषण की ओर
6 आगमन से निगमन की ओर
7. उदाहरण से नियम की ओर
8 विशेष से सामान्य की ओर
9. अनिश्चित से निश्चित की ओर।

1. ज्ञात से अज्ञात की ओर—नए विषय को सिखाने के लिए विद्यार्थी के पूर्व ज्ञान को देखा जाता है । अध्यापन अभ्यास मे पाठ प्रस्तुतीकरण से पूर्व ही पूर्व ज्ञान को महत्व दिया जाता है । अत शिक्षक का एक मूल्यवान सूत्र यह है कि विद्यार्थी को ज्ञात से अज्ञात की ओर ले जाया जाए । शब्दार्थ बताने मे ज्ञात अर्थ से ही अज्ञात शब्द को सिखाया जाता है, जैसे "प्रभाकर" शब्द का अर्थ बताने के लिए सूर्य या सूरज शब्द का प्रयोग किया जाएगा न कि भास्कर शब्द का । अनुवाद मे पहले लट् लकार का प्रयोग सिखा कर लृट्, लङ्, लोट् आदि इन लकारो के विषय मे जानकारी दी जाएगी ।

2. सरल से कठिन की ओर— ज्ञात विषय-वस्तु छात्र के लिए सरल होती है । मनोवैज्ञानिक दृष्टि से भी छात्रो मे स्वय की क्षमताओ के प्रति आत्मविश्वास उत्पन्न करने की दृष्टि से उन्हे सरल से कठिन सूत्र के आधार पर शिक्षण दिया जाता है । प्रारम्भ मे ही कठिन विषय-वस्तु प्रस्तुत करने पर विद्यार्थी को विषय के प्रति अरुचि, निरुत्साह, कार्यभार एवं पलायनता का अनुभव होता है । संस्कृत शिक्षक की प्रारम्भिक कक्षाओ मे सरल शब्दों, वाक्यो एवं नियमो के बारे मे विद्यार्थियो को परिचित

कराकर कठिन की ओर ले जाने की प्रक्रिया अपनानी चाहिए, जैसे अनुवाद मे --

वह पढता है –(स. पठति), अहं खादामि (मैं खाता हू) आदि दो पदो के बाद, वह इतिहास की पुस्तक पढता है (स: इतिहासस्य पुस्तक पठति), मै एक समय खाना खाता हूं (अह एकस्मिन् समये खादामि)।

3. स्थूल से सूक्ष्म की ओर—स्थूल ज्ञान इन्द्रियजन्य अनुभव होता है, अत यह सरल है और सूक्ष्म ज्ञान मनन, चिन्तन एव विचार से सम्बन्ध रखने के कारण कठिन है, जो सहज बोधगम्य नहीं होता है। इसीलिए छात्रों के समक्ष पहले प्रत्यक्ष वस्तुओ के देखे हुए चित्रो, पशुओं, पक्षियों, स्थानो, घटनाओं, मनुष्यो के बारे मे विचार करने की क्षमता उत्पन्न होनी चाहिए। शनै:-शनै: सूक्ष्म विचारों के चिन्तन की ओर उन्मुख करना चाहिए। दूसरे शब्दो मे, प्रत्यक्ष या मूर्त वस्तुओ से अप्रत्यक्ष या अमूर्त ज्ञान की ओर ले जाने की प्रक्रिया ही स्थूल से सूक्ष्म की ओर सूत्र का परिपालन करना है। यही कारण है कि प्रारम्भ मे हम वर्णनात्मक निबन्ध सिखाते है व घटनाओं का चित्रण करने के लिए प्रेरित करते है। बाद मे भावात्मक निबन्ध या कल्पना प्रधान विषय को प्रतिपादित करते है। प्रभावी शिक्षण के लिए सस्कृत शिक्षक को प्रत्यक्ष से परोक्ष की ओर सूत्र का भी परिपालन करना आवश्यक है। उदाहरणार्थ – प्रारम्भिक अवस्था मे धेनु, गज:, विद्यालय, मेलापक. आदि विषयो पर सक्षिप्त लेख लिखा कर आगे के स्तर पर किसी कवि या लेखक के विषय मे अनुशासन, विद्या ददाति विनयम्, सत्संगति, परोपकाराय सता विभूतय: आदि सूक्ष्म विषयो पर प्रकाश डालने की चेष्टा करनी चाहिए।

5. पूर्ण से अंश की ओर—अध्यापन के समय शिक्षक को "सम्पूर्ण से अश की ओर" सूत्र का पालन करना चाहिए क्योकि अश पूर्ण के परिप्रेक्ष मे ही समझ मे आता है। जैसे मूल, शाखा, तना, पत्र, पुष्प, फल आदि को एक वृक्ष का निर्माण करके ही चित्र द्वारा अलग-अलग समझाया जा सकता है। छात्रो के समक्ष "भवति" शब्द का प्रयोग करके "भू" (धातु शप् विकरण) "ति" प्रत्यय आदि को पृथक्-पृथक् समझाकर बताने पर भली-भाति स्पष्ट हो जाएगा।

5 विश्लेषण से सश्लेषण की ओर—किसी विषय को स्पष्ट करने के लिए उसके भिन्न-भिन्न भागो के विषय समझाकर, बाद मे सश्लेषण द्वारा उसे स्पष्ट किया जाता है। इससे विषय को समझाने मे सुविधा होती है। यह सूत्र पूर्ण से अंश की ओर नियम का पूरक है। सस्कृत के व्याकरण के पाठो मे विग्रह-वाक्यो से समास रचना तथा पदों से वाक्य रचना, प्रकृति-प्रत्यय से शब्द रचना इसी क्रम के अन्तर्गत आते हैं। अनुवाद मे पूरे वाक्य का अनुवाद न कराकर एक-एक शब्द को अनूदित करके सम्पूर्ण वाक्य को सस्कृत मे बताना "विश्लेषण से सश्लेषण" की क्रिया है। प्रारम्भिक स्तर पर सरल सस्कृत बनाने के लिए यह सूत्र उपयोगी है।

6 आगमन से निगमन की ओर—व्याकरण के नियमो को स्पष्ट करने के लिए "आगमन से निगमन की ओर" सिद्धान्त बहुत उपयोगी है। इस सिद्धान्त के अंतर्गत पहले कुछ उदाहरण प्रस्तुत किए जाते हैं फिर उनके आधार पर विशिष्ट नियम को बताया जाता है। तत्पश्चात् प्रयोग या आभास से पुन. उदाहरण द्वारा नियमीकरण को स्थाई बनाया जाता है। जैसे—सधि या समास के अध्यापन के लिए कुछ उदाहरण देकर छात्रो से नियमीकरण कराया जाता है तथा पुन: उदाहरणो द्वारा नियम की पुष्टि की जाती है। इस सूत्र के प्रयोग से व्याकरण जैसे नीरस विषय मे भी छात्रो की रुचि उत्पन्न की जा सकती है। इसमे छात्र व अध्यापक दोनो सक्रिय रहते हैं। यह प्राचीन सूत्र प्रणाली के विपरीत सिद्धान्त है।

7, 8. उदाहरण से नियम अथवा विशेष से सामान्य की ओर—इस सूत्र के अन्तर्गत पहले उदाहरण से नियम की ओर जाने की प्रक्रिया अपनायी जाती है। पहले विशिष्ट उदाहरण प्रस्तुत कर नियमीकरण कराया जाता है। 'आगमन से निगमन की ओर' सूत्र से इसमे मात्र इतना अन्तर है कि 'आगमन से निगमन की ओर' सूत्र मे नियमीकरण के बाद अभ्यास मे पुन: उदाहरण दिए जाते हैं जबकि इस सूत्र मे पुन: उदाहरण देना आवश्यक नही है।

9. अनिश्चित से निश्चित की ओर—प्रारम्भिक स्तर पर सीखे गए ज्ञान में निश्चितता का अभाव होता है। राम और फल के रूपों को सभी विभक्तियो मे विद्यार्थी प्राय: एक जैसा समझ लेते हैं, अत: उन्हें इनका अन्तर बताना

चाहिए तथा सभी रूपो से परिचित कराना चाहिए। इसी प्रकार विद्यार्थी पठ् व गम् धातु के रूप एक से बनाने लगते हैं। इन्हे अनिश्चित से निश्चित की ओर ले जाने के सूत्र क्रम मे यह स्पष्ट करना होगा कि पठ्-धातु के लट् लकार के रूप पठति, पठतः, पठन्ति के समान गम् (जाना) के रूप गमति, गमतः, गमन्ति न बनकर गच्छति, गच्छतः, गच्छन्ति होगे तथा भविष्यत काल मे गमिष्यति', गमिष्यत', गमिष्यिन्ति। इसी प्रकार लिंग, वचन व क्रिया रूपो मे अनिश्चय की स्थिति को इसी सूत्र के द्वारा दूर किया जाना चाहिए।

उपर्युक्त कक्षा अध्ययन के सिद्धान्त तथा सूत्र का भली-भाति प्रयोग करने के लिए एक शिक्षक को योग्यता व स्थिति के अनुसार कार्य करने की क्षमता रखना आवश्यक है। उसे अपने विषय पर पूरा अधिकार होना चाहिए। किस सूत्र या सिद्धान्त का कक्षाकक्ष परिस्थिति कौन-सा प्रयोग सफल सिद्ध होगा—यह सस्कृत शिक्षक की कुशलता पर निर्भर करता है। साथ ही शिक्षक का दृष्टिकोण जनतन्त्रीय प्रणाली पर आधारित होना चाहिए, वह विद्यार्थियो को निष्क्रिय श्रोता न बनाकर कालाश के अधिकाश समय मे सक्रिय बनाए रखे। अध्यापन की गई विषय-वस्तु छात्रो को भार स्वरूप न लगे। अरुचिकर विषय को भी छात्र चाव से पढें और प्रेरित हो। यह सब सस्कृत शिक्षा की योग्यता, विषय का स्पष्ट ज्ञान तथा उसके द्वारा बनाए गए कक्षा के वातावरण पर निर्भर करता है।

प्राथमिक एवं माध्यमिक शिक्षक प्रशिक्षणार्थी—एक समायोजनात्मक अध्ययन

बिजेन्द्र प्रसाद उनियाल

प्राध्यापक शिक्षा
गढवाल वि० वि० परिसर, टिहरी

समायोजन एक अनवरत चलने वाली प्रक्रिया है। इसमे स्थिरता एव गतिहीनता का अभाव पाया जाता है। यदि कोई व्यक्ति या समाज अपने चारों ओर हो रहे पर्यावरणीय एवं सांस्कृतिक परिवर्तन के साथ समायोजन नही कर पाता है तो वह अपने अस्तित्व के लिए एक प्रश्न चिन्ह उकेर कर रख देता है। व्यक्ति या समाज की प्रगति एवं सफलता उसके पर्यावरणीय परिस्थितियो से समायोजन पर निर्भर करती हैं।

शिक्षा के क्षेत्र मे समायोजन का महत्व अवर्णनीय है। एक समायोजित अध्यापक का प्रभाव छात्रों पर धनात्मक ही पडता है क्योकि समायोजन एक व्यक्ति के व्यक्तित्व का एक अभिन्न अग है। यह उसकी कार्य-कुशलता एव कार्यक्षमता का परिचायक भी है। रेड्डी (1960) ने समायोजन एव माता के शिक्षण स्तर के मध्य प्रत्यक्ष सम्बन्ध पाया है। सोमेत्राय (1971) ने अपने अध्ययन मे अध्यापक की कार्यक्षमता एव समायोजन के मध्य धनात्मक सहसम्बन्ध पाया है। पंडित (1973) ने प्रतिभाशाली बालको के समायोजन मे सामान्य बालको की अपेक्षा कम समस्याये पायी है। शाह एव किशन (1982) ने समायोजन का प्रभाव शैक्षणिक उपलब्धि पर सकारात्मक पाया। इसी प्रकार बहल (1984) ने सामाजिक समायोजन एवं शैक्षणिक उपलब्धि के मध्य उच्च सम्बन्ध ज्ञात किया।

समस्या का महत्व

छात्रों के सर्वांगीण विकास के लिए आवश्यक है कि विद्यालयी संसाधनो की उपलब्धि के साथ-साथ उनको शिक्षा देने वाले अध्यापक ज्ञान से परिपूर्ण हो। अध्यापक को अध्यापन व्यवसाय मे दक्षता प्रदान करने हेतु उनके व्यक्तित्व का निर्माण शिक्षक प्रशिक्षण सस्थाओं के अन्तर्गत किया जाता है। स्ट्रेटमियर तथा लिन्डसे (1958) ने अपनी पुस्तक 'वर्किंग विद स्टुडन्ट टीचर्स' मे प्रशिक्षण के दौरान शिक्षक प्रशिक्षणार्थियो के व्यक्तित्व निर्माण को प्रमुखता दी ताकि वे प्रशिक्षण के बाद अपना प्रतिकूल परिस्थितियो मे उचित समायोजन कर सके।

माध्यमिक शिक्षक (महिला) प्रशिक्षणार्थियो के विद्यालयी स्वास्थ्य एवं संवेगात्मक समायोजन के क्षेत्र में अधिक समायोजित होने के पीछे अनेक कारण हो सकते है। यदि शैक्षिक स्तर, पारिवारिक आर्थिक स्थिति, ग्रामीण एवं शहरी अवस्थिति, सेवा की स्थिति आदि कुछ तत्वों को देखा जाए तो स्पष्ट होता है कि उच्च शैक्षिक स्तर, उच्च मध्यम पारिवारिक आर्थिक स्थिति एव शहरी वातावरण में रहने वाली छात्राये माध्यमिक शिक्षक प्रशिक्षण में प्रवेश लेना उपयुक्त समझती है। इसकी तुलना में ग्रामीण परिवेश, मध्यम एवं निम्न पारिवारिक आर्थिक स्थिति, माध्यमिक शिक्षक प्रशिक्षण संस्थाओं में प्रवेश न मिलना आदि कुछ ऐसे कारक है जोकि उन्हें प्राथमिक शिक्षक प्रशिक्षण संस्थाओं में प्रवेश लेने हेतु प्रेरित करते है।

प्रस्तुत अध्ययन मे प्राथमिक (बी० टी० सी०) एवं माध्यमिक (बी० एड०) प्रशिक्षणार्थियो के मध्य समायोजन का तुलनात्मक अध्ययन किया गया है। शोधकर्ता को समायोजन के क्षेत्र मे इस प्रकार के तुलनात्मक अध्ययन देखने को नही मिले हैं। फलतः इसकी महत्ता को देखते हुए इस प्रकार का अध्ययन करने का प्रयास किया गया है। सामान्यतः यह देखा गया है जहा प्राथमिक शिक्षक प्रशिक्षण मे प्रवेश लेने वाले प्रवेशार्थी मुख्यतः देहाती

परिवेश निम्न या मध्यम सामाजिक आर्थिक स्तर से सम्बन्धित होते हैं वही माध्यमिक प्रशिक्षण मे प्रवेश लेने वाले प्रवेशार्थी सामान्यत उच्च या मध्यम सामाजिक आर्थिक स्तर, उच्च शैक्षिक स्तर एवं शहरी परिवेश से सम्बन्धित होते है। साथ ही उनका आयु वर्ग भी तुलनात्मक रूप से अधिक होता है और इन सभी तत्वो का प्रभाव उनके समायोजन पर किसी न किसी तरह से अवश्य पडता है।

उद्देश्य

प्रस्तुत अध्ययन के निम्न उद्देश्य निर्धारित किए गए हैं।

(1) शैक्षणिक स्तर का प्रशिक्षणार्थियो के समायोजन पर पड़ने वाले प्रभाव को ज्ञात करना।

(2) प्राथमिक एव माध्यमिक शिक्षक प्रशिक्षणार्थियो के समायोजन के विभिन्न निर्धारित क्षेत्रों के मध्य अन्तर की सार्थकता को ज्ञात करना।

परिकल्पनायें

प्रस्तुत अध्ययनार्थ निम्न शून्य परिकल्पना की गयी है।

(1) प्राथमिक एव माध्यमिक शिक्षक प्रशिक्षणार्थियो के समायोजन के विभिन्न क्षेत्रो यथा गृह, सामाजिक, स्वास्थ्य एव सवेगात्मक तथा विद्यालयी समायोजन के मध्य कोई सार्थक अन्तर नही है।

अध्ययन का प्रारूप

न्यादर्श का चुनाव टिहरी गढवाल की प्राथमिक एव माध्यमिक शिक्षक प्रशिक्षण सस्थाओ से किया गया है। इसमे 80 शिक्षक प्राथमिक एव 80 माध्यमिक प्रशिक्षण संस्थाओ से लिए गए है। इस प्रकार कुल 160 शिक्षक प्रशिक्षणार्थियो को अध्ययन मे लिया गया है। चुने गए न्यादर्शों से दत्तो को प्राप्त किया गया है। समायोजन को ज्ञात करने के लिए डा० वी० के० मित्तल द्वारा निर्मित "समायोजन परीक्षण सूची" को प्रशासित किया गया है। इस सम्पूर्ण सूची मे कुल 80 प्रश्न हैं जो कि समायोजन के चार क्षेत्रो यथा गृह, सामाजिक, स्वास्थ्य एव संवेगात्मक तथा विद्यालयी समायोजना मे समान रूप ने वितरित है। परिसूची की विश्वसनीयता एन 95 के लिए अर्द्ध-विच्छेद विधि द्वारा +.94 एव वैधता गुणाक +.639 है। प्रस्तुत अध्ययन तुलनात्मक प्रारूप लिए हुए है। अत "टी" सांख्यिकीय परीक्षण का उपयोग किया गया है।

सारणी 1

प्राथमिक एव माध्यमिक शिक्षक (पुरुष) प्रशिक्षणार्थियों के समायोजन से प्राप्त मध्यमान, मानक विचलन एवं सी० आर० मानों का वितरण

समायोजन के क्षेत्र	प्राथमिक प्रशि० (पुरुष) एन-40		माध्यमिक प्रशि० (पुरुष) एन-40		सी० आर० मान	सार्थकता स्तर
	M_1	6_1	M_2	6_2		
1-गृह समायोजन	47.42	5 25	49 14	5.74	1.40	NS
2-सामाजिक समा०	46.14	4.54	46.00	5 73	0.12	NS
3-स्वास्थ्य एवं सवेगात्मक समा०	47 60	4.92	47.85	4.99	0 80	NS
4-विद्यालयी समायोजन	45 28	4.29	43.28	4 68	2 00	Sig*
समग्र समायोजन	187 71	15.85	185 21	14.19	0.73	

* .05 स्तर पर सार्थक है

उपर्युक्त सारणी के अवलोकन से ज्ञात होता है कि प्राथमिक एवं माध्यमिक शिक्षक प्रशिक्षणार्थियो के मध्य समायोजन के तीनो क्षेत्रो यथा गृह, सामाजिक, स्वास्थ्य एव सवेगात्मक समायोजन मे कोई सार्थक अन्तर नहीं है। उनके मध्यमानो के मध्य भी अन्तर नगण्य है। उक्त क्षेत्रों से प्राप्त सी० आर० मानो क्रमश 1.40,0 12 एव 0.80 को जब पूर्ण स्थापित .05 तथा .01 विश्वसनीयता स्तर के 1.98 तथा 2.61 मानो से परखा गया तो वे काफी कम प्राप्त हुए हैं। अत इससे स्पष्ट होता है कि दोनो समूह समायोजन के उपर्युक्त तीनों क्षेत्रों मे समान रूप से समायोजित हैं। फलत' पूर्व परिकल्पना उपरोक्त तीनो क्षेत्रों के लिये स्वीकृत की जाती है।

इन्ही समूहो के विद्यालयी समायोजन के मानो को देखने से ज्ञात होता है कि प्राप्त सी० आर० मान 2.00 निर्धारित विश्वसनीयता स्तर के 0.05 स्तर के 1 98 मान से अधिक है, किन्तु .01 स्तर के मान 2.61 से कम है। ऐसी स्थिति मे 95 मामलो मे तो दोनो समूहो मे अन्तर सार्थक है किन्तु 99% मामलों मे अन्तर सार्थक नही है। अत कहा जा सकता है कि प्राथमिक शिक्षक माध्यमिक शिक्षक प्रशिक्षणार्थियो की तुलना मे विद्यालयी समायोजन के क्षेत्र मे (05 स्तर) सार्थक रूप से अधिक समायोजित है। अत' पूर्व निर्धारित परिकल्पना यहा पर अस्वीकृत की जाती है।

प्राथमिक शिक्षक प्रशिक्षणार्थियों के विद्यालयी क्षेत्र में अधिक समायोजित होने के पीछे सभवतः कुछ ऐसे प्रभावात्मक कारक हो सकते है जो कि माध्यमिक शिक्षक प्रशिक्षणार्थियो के प्रशिक्षण मे विद्यमान न हो। जैसे—प्राथमिक शिक्षण प्रशिक्षण की अवधि का दो वर्षीय होना, प्रशिक्षणोपरान्त सेवा सुरक्षा की भावना का होना, विद्यालयी छात्रावास की सुविधा का होना, प्रशिक्षण के अन्तर्गत सघन विद्यालयी एव पाठ्य सहगामी क्रियाओ का होना, तथा माध्यमिक प्रशिक्षणार्थियो की तुलना मे कम शैक्षिक स्तर का होना, जिससे वे विद्यालयोत्तर क्रियाओ मे सलग्न नही हो पाते हैं इत्यादि।

उपरोक्त सभी प्रकार के माध्यमिक शिक्षक प्रशिक्षण मे या तो पूर्ण रूपेण या आंशिक रूप से नहीं प्राप्त हो पाते हैं। कभी-कभी तो इन संस्थाओं मे प्रशिक्षण अवधि 3-4 महीने तक ही सीमित हो जाती है तथा महाविद्यालयी परिसर मे होने वाली अनेक प्रकार की गतिविधिया प्रशिक्षणार्थियो को उनके पाठ्यक्रम से विचलित कर देती है। ऐसी स्थिति मे उनका विद्यालय समायोजन अच्छा होना सभवत. सहज नही हो पाता है।

उक्त चारो क्षेत्रो के समायोजन के उपरान्त यदि उनके समग्र समायोजन से प्राप्त मानो को देखा जाए तो वे किसी भ', विश्वसनीयता स्तर पर सार्थक नही पाये गये है। अत' निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि समग्र समाजोयन मे दोनों समूहो से कोई अन्तर नही है अर्थात वे समान रूप से समायोजित हैं।

सारणी 2 मे प्राथमिक एवं माध्यमिक शिक्षक प्रशिक्षणार्थियो के समायोजन के चार क्षेत्रो से प्राप्त मानों को दिखाया गया है। उपर्युक्त मानों के अवलोकन से ज्ञात होता है कि गृह एवं सामाजिक समायोजन मे दोनों समूहो मे कोई सार्थक अन्तर नही है। प्राप्त सी० आर० मान 1 77 तथा 0 81 है जोकि स्थापित विश्वसनीयता स्तर के मानो यथा 1.98 (05) तथा 2.61 (.01) से कम है। अत. कहा जा सकता है कि दोनों समूह गृह एव सामाजिक समायोजन के क्षेत्र मे समान रूप से समायोजित हैं।

किन्तु स्वास्थ्य एव सवेगात्मक तथा विद्यालयी समायोजन से प्राप्त मानो मे सार्थक अन्तर अवलोकित हो रहा है। दोनो क्षेत्रो से प्राप्त मध्यमान मूल्य माध्यमिक प्रशिक्षणार्थियों के लिये क्रमश. 46.71 तथा 48 80 है जोकि प्राथमिक प्रशिक्षणार्थियों के मध्यमान 43.42 तथा 45 42 से काफी अधिक है। प्राप्त सी०आर० मान क्रमशः 3 55 तथा 2.72 है जोकि स्थापित विश्वसनीयता स्तर के मानों से अधिक है तथा यह अन्तर न केवल .05 स्तर पर सार्थक है अपितु .01 स्तर पर भी सार्थक है अर्थात 99% मामलों मे भी दोनो समूहों के मध्य अन्तर सार्थक है तथा माध्यमिक शिक्षक प्रशिक्षणार्थी उपर्युक्त दोनो क्षेत्रो मे प्राथमिक शिक्षक प्रशिक्षणार्थियों की तुलना मे सार्थक रूप से अधिक समायोजित हैं।

अतः पूर्व परिकल्पना समायोजन के इन दोनो क्षेत्रो मे अस्वीकृत की जाती हैं।

माध्यमिक शिक्षक (महिला) प्रशिक्षणार्थियो के विद्यालयी स्वास्थ्य एव संवेगात्मक समायोजन के क्षेत्र मे

सारणी 2

प्राथमिक एवं माध्यमिक शिक्षक (महिला) प्रशिक्षणार्थियो के समायोजन से प्राप्त मध्यमान, मानक विचलन एवं सी० आर० मानों का विवरण

समायोजन के क्षेत्र	प्राथमिक प्रशि० एन-40		माध्यमिक प्रशि० एन-40		सी० आर० मान	सार्थकता स्तर
	M_1	6_1	M_2	6_2		
1-गृह समायोजन	49 47	6.47	51 71	4.71	1 77	NS
2-सामाजिक समा०	49 71	4.31	48.85	5.07	0.81	NS_2
3-स्वास्थ्य एवं सवेगात्मक समा०	43.42	4,62	46.71	4 29	3 55	Sig*
4-विद्यालयी समायोजन	45.42	6.62	48 80	4.37	2 72	Sig*
समग्र समायोजन	193.21	10.71	188.78	12.48	1.71	

*.01 स्तर पर सार्थक है

अधिक समायोजित होने के पीछे अनेक कारण हो सकते है। यदि शैक्षिक स्तर, पारिवारिक आर्थिक स्थिति, ग्रामीण एव शहरी अवस्थिति, सेवा की स्थिति आदि कुछ तत्त्वो को देखा जाए तो स्पष्ट होता है कि उच्च शैक्षिक स्तर, उच्च मध्यम पारिवारिक आर्थिक स्थिति एव शहरी वातावरण मे रहने वाली छात्राये माध्यमिक शिक्षक प्रशिक्षण मे प्रवेश लेना उपयुक्त समझती हैं। इसकी तुलना मे ग्रामीण परिवेश मध्यम एव निम्न पारिवारिक आर्थिक स्थिति, माध्यमिक शिक्षक प्रशिक्षण सस्थाओ मे प्रवेश न मिलना आदि कुछ ऐसे कारक हैं जोकि उन्हे प्राथमिक शिक्षक प्रशिक्षण सस्थाओ मे प्रवेश लेने हेतु प्रेरित करते हैं।

विद्यालयी तथा स्वास्थ्य एवं सवेगात्मक समायोजन मे सार्थक अन्तर होने पर भी दोनों समूहों के समग्र समायोजन से प्राप्त मानो मे कोई सार्थक अन्तर स्थापित नही किया जा सका है। समग्र रूप मे दोनो समूह समान रूप से समायोजित हैं।

निष्कर्ष

प्रस्तुत अध्ययन से प्राप्त निष्कर्ष निम्नवत हैं .

1. माध्यमिक शिक्षक (पुरुष) प्रशिक्षणार्थी विद्यालयी समायोजन के क्षेत्र मे प्राथमिक शिक्षक (पुरुष) प्रशिक्षणार्थियो की तुलना से सार्थक रूप से कम समायोजित पाए गए है।
2 समग्र समायोजन की दृष्टि से दोनो पुरुष शिक्षक प्रशिक्षणार्थियो के समूहो मे कोई सार्थक अन्तर नही पाया गया है।
3 माध्यमिक शिक्षक (महिला) प्रशिक्षणार्थी प्राथमिक शिक्षक (महिला) की तुलना मे विद्यालीय तथा स्वास्थ्य एव सवेगात्मक समायोजन के क्षेत्र में सार्थक रूप से अधिक समायोजित पाये गये हैं।
4. समग्र समायोजन के क्षेत्र मे दोनो महिला शिक्षक प्रशिक्षणार्थियो के समूहो मे कोई सार्थक अन्तर नही पाया गया है।

सन्दर्भ

डगलस, जे० डब्ल्यू० एवं रास, जे० एम० "एडजेस्टमेण्ट एण्ड एजूकेशनल प्रोग्रेस" **ब्रिटिश जर्नल आफ साइकालोजी**, वाल्यूम 58, न० 1, जनवरी 1981.

मित्तल, वी० के० **मैनुअल फार एडजेस्टमेण्ट इन्वेंटरी**, मनोविज्ञान केन्द्र, मेरठ, 1965.

पाण्डे, सी० एम० "ए स्टडी आफ टीचर्स एडजेस्टमेण्ट इन रिलेशन टु प्रोफेशनल एफीशियन्सी", पी० एच० डी० इन एजु०, गोरखपुर, **सेकिण्ड सर्वे आफ रिसर्च इन एजु०**, पृ-630. 1972-73, सी० ए० एस० ई०, बड़ौदा।

उनियाल, बी०पी० "ए स्टडी आफ एडजेस्टमेण्ट प्रोबलम्स आफ हायर सेकेण्डरी स्टूडेन्टस इन रिलेशन टु लोकेलिटी", **दि एशियन जर्नल आफ साइको० एण्ड एजु०**, वाल्यूम 19, न० 2, पृ० 52-55, 1987.

युनुस, मोहम्मद "स्टडी आफ एडजेस्टमेण्ट एण्ड वेल्यू आफ टीचर्स आफ इण्टर कालेजिज आफ बुलन्दशहर इन यू० पी०" **जर्नल आफ एजु० एण्ड साइको०**, वाल्यूम 44, पृ० 111, नं० 2+3, जु० अक्टूबर 86।

गीतासिंह "हाई स्कूल के विद्यार्थियो की बुद्धि एव समायोजन का एक अध्ययन", **भारतीय आधुनिक शिक्षा**, वाल्यूम 4, अप्रैल 1986।

ग्रामीण लड़कियों की उच्च शिक्षा में बाधक तत्व — एक अध्ययन

अनिता रस्तोगी

प्रवक्ता
पत्राचार निदेशालय
महर्षि दयानन्द विश्वविद्यालय
रोहतक

देश की प्रगति मे स्त्री शिक्षा प्राचीन काल से ही महत्वपूर्ण भूमिका निभा रही है। इतिहास साक्षी है कि जब-जब स्त्री शिक्षा की तरफ ध्यान नही दिया गया तब-तब समाज का चारित्रिक, नैतिक, सामाजिक और आर्थिक पतन हुआ है जिससे देश की प्रगति नही हो सकी। अनेक समाज सुधारको जैसे राजा राममोहन राय, स्वामी विवेकानन्द, आचार्य नरेन्द्रदेव, स्वामी रामतीर्थ, राष्ट्रपिता महात्मा गाधी, रवीन्द्रनाथ टैगोर तथा पण्डित जवाहरलाल नेहरू इत्यादि ने स्त्री शिक्षा के उत्थान के लिए विशेष प्रयत्न किए। स्त्री शिक्षा पर बल देते हुए स्वर्गीय पण्डित नेहरू ने तो कहा था कि "एक लड़के की शिक्षा केवल एक व्यक्ति की शिक्षा है, किन्तु एक लडकी की शिक्षा सारे परिवार की शिक्षा है"। इस कथन से ही स्त्री शिक्षा के महत्व को समझा जा सकता है। विश्वविद्यालय आयोग, 1948-1949 ने स्त्री शिक्षा का महत्व इस प्रकार बताया है, "स्त्री शिक्षा के बिना लोग शिक्षित नही हो सकते। यदि शिक्षा को पुरुषो अथवा स्त्रियो के लिए सीमित करने का प्रश्न हो तो पढाई का अवसर स्त्रियो को दिया जाए क्योंकि उनके द्वारा ही भावी सन्तान को शिक्षा दी जाती है"। बच्चे का प्रथम गुरू माता ही है। यदि माता शिक्षित होगी तो वह बच्चे को जीवन मूल्यों, आचार-विचार, शैक्षिक दर्शन, सामाजिक दर्शन तथा नैतिक मूल्यों की शिक्षा दे सकती है। आज के समाज मे भ्रष्टाचार, अनाचार, दुराचार, रिश्वत-खोरी इत्यादि स्त्री शिक्षा के अभाव के ही परिणाम हैं। यदि देश की स्त्रिया शिक्षित होंगी तो वे माता, बहन और पत्नी के रूप मे समाज को अपने जीवन मूल्यो से सुधार सकती हैं। श्रीमती हसा मेहता समिति (1962) का कथन है कि "यदि नए आधार के समाज का निर्माण करना है तो स्त्रियों को वास्तविक और प्रभावपूर्ण ढग से पुरुषो के समान अवसर देने होगे"। यही कारण है कि राष्ट्रीय शिक्षा नीति मे भी स्त्री शिक्षा पर विशेष बल दिया गया है और विशेष-रूप से ग्रामीण स्त्रियो को शिक्षा के क्षेत्र में सुविधाएं और प्रोत्साहन दिए जाने पर जोर दिया गया है।

अल्प आयु में विवाह ग्रामीण लडकियों की उच्च शिक्षा मे बाधा उत्पन्न करता है। इसका अर्थ यह हुआ कि आज भी बहुत से लोग कन्याओं का शीघ्रता से विवाह करने के पक्ष में हैं। परिणाम-स्वरूप कानून का उल्लंघन करके प्रतिवर्ष हमारे देश के गांवो में अल्प आयु में ही बालिकाओं का विवाह कर दिया जाता है। आंकड़ों के विश्लेषण से यह पता चलता है कि ग्रामीण समाज में लडकियों की शादी प्रायः दसवीं के तुरन्त बाद कर दी जाती है। अतः जो आयु बालिकाओं की उच्च शिक्षा प्राप्त करने की होती है, उस आयु में वे गृहस्थ जीवन बिताने पर बाध्य हो जाती हैं।

शोध का विषय

ग्रामीण लडकियों की उच्च शिक्षा मे बाधक तत्वो का अध्ययन करना।

आवश्यकता

हमारे देश की 80% जनता गावो मे रहती है और स्पष्ट है कि बाकी 20% शहरों मे। लेकिन जब भी किसी क्षेत्र मे विकास होता है चाहे वह शैक्षिक,

आर्थिक, सामाजिक या राजनैतिक क्षेत्र हो, तो शहरी जनता पर ही उसका प्रतिबिम्ब देखकर हम यह मान लेते हैं कि उस क्षेत्र मे हुए विकास का लाभ हमारी समस्त जनता तक पहुच गया है। परन्तु यह कहना गलत न होगा कि हमारे गाव हर क्षेत्र मे हुए विकास से अछूते रह जाते है। और जब तक हर क्षेत्र मे हुए विकास का लाभ गांवो को नही पहुचता तब तक हमारा देश भी अविकसित ही कहलाएगा। स्वतन्त्रता प्राप्ति के बाद स्त्री शिक्षा के क्षेत्र मे भी काफी प्रगति हुई, लेकिन हमारी ग्रामीण स्त्रियो को इससे कोई अधिक लाभ नही पहुचा। एक तरफ तो शहरी स्त्रिया शिक्षित होकर पुरुष के कन्धे से कन्धा मिलाकर चल रही हैं और दूसरी ओर ग्रामीण लडकिया सभी योग्यताओ और गुणो से सर्वसम्पन्न होते हुए भी उसका उपयोग नही कर पा रही है। उन्हे उच्च स्तर की शिक्षा प्राप्त करने की सुविधाए तक प्राप्त नही है, जिसकी वजह से वे उच्च शिक्षा प्राप्त करने मे असमर्थ है। जैसे-तैसे वे आज दसवी तो करने लगी है, परन्तु उच्च शिक्षा से वचित रह जाती है। ऐसे कौन-से कारण हैं, जो उनकी उच्च शिक्षा के मार्ग मे बाधा डालते हैं। प्रस्तुत शोधकार्य मे ग्रामीण लडकियो की इसी स्तर पर शिक्षा मे बाधक तत्वो को जानने का प्रयास किया गया है।

उद्देश्य

1. ग्रामीण लडकियो की उच्च शिक्षा मे बाधक सामाजिक तत्वो का अध्ययन करना।
2. ग्रामीण लडकियो की उच्च शिक्षा मे बाधक शैक्षिक तत्वो का अध्ययन करना।

उपकल्पनाएं

1. सामाजिक तत्व ग्रामीण लड़कियो की उच्च शिक्षा में बाधक हैं।
2. शैक्षिक तत्वो के कारण ग्रामीण लडकिया उच्च शिक्षा से वचित रह जाती हैं।

सीमांकन

वैसे तो ग्रामीण लड़कियो की उच्च शिक्षा मे बहुत से तत्व बाधक है, परन्तु प्रस्तुत शोधकार्य के लिए केवल सामाजिक तथा शैक्षिक तत्वो का ही अध्ययन किया गया है।

न्यादर्श

इस अध्ययन के लिए रोहतक जिले की तीन तहसीलो को चुना गया है। प्रत्येक तहसील मे से भी केवल पाच-पाच गावो को ही लिया गया है। हर गाव मे से आठ लडकिया चुनी गई, परन्तु 120 लडकियो मे से केवल 100 लडकियो से प्रश्नावली प्राप्त की गई। इन्ही 100 लडकियो के द्वारा दी गई जानकारी को ही प्रस्तुत अध्ययन का आधार माना गया है।

उपकरण

उपकरण के रूप मे प्रश्नावली को ही अपनाया गया है। प्रश्नावली को मुख्य दो भागो मे विभक्त किया गया—

1. सामाजिक बाधक तत्व जिनमें रूढिवादी तत्व भी शामिल किए गए।
2. शैक्षिक बाधक तत्व।

आंकड़ों का विश्लेषण

एकत्र किए गए आंकडो का विश्लेषण करने के लिए काईस्कावयर विधि का प्रयोग किया गया है।

निष्कर्ष

अल्प आयु मे विवाह ग्रामीण लड़कियों को उच्च शिक्षा मे बाधा उत्पन्न करता है। इसका अर्थ यह हुआ कि आज भी बहुत से लोग कन्याओ का शीघ्रता से विवाह करने के पक्ष मे हैं। परिणामस्वरूप कानून का उल्लघन करके प्रतिवर्ष हमारे देश के गांवो मे अल्प आयु मे ही बालिकाओं का विवाह कर दिया जाता है। आकड़ो के विश्लेषण से यह पता चलता है कि ग्रामीण समाज में लडकियो की शादी प्रायः दसवीं के तुरन्त बाद कर दी जाती है। अत. जो आयु बालिकाओं की उच्च शिक्षा प्राप्त करने की होती है, उस आयु मे वे गृहस्थ जीवन बिताने पर बाध्य हो जाती है।

ग्रामीण माता-पिता का लडकियो की उच्च शिक्षा के प्रति उदासीन दृष्टिकोण भी उनकी उच्च शिक्षा मे बाधा

उत्पन्न करता है। वे लड़कियो का कार्य क्षेत्र घर की चहारदीवारी के भीतर ही मानते है, जहा उनकी बलिकाए उच्च शिक्षा की बजाए घर के सभी काम भली-भाति सीख सके। वे चाहते हैं, कि उनकी लड़किया उन्हे उनके घर के काम करने मे मदद दें। पढ़ाई के दौरान भी लडकियो को घर के काम-काज मे काफी समय देना पडता है, जो उच्च शिक्षा मे प्राय बाधक है।

सर्वेक्षण से यह पता चलता है कि ग्रामीण लडकिया लड़को की भाति स्वतन्त्र नही हैं। उन्हे अपने सम्बन्ध मे कोई भी निर्णय लेने के लिए, अपना कोई भी काम करने के लिए अपने भाई या परिवार के अन्य सदस्य पर निर्भर रहना पडता है। उन्हे लड़को की भाति अकेले घूमने फिरने की स्वतन्त्रता नही होती, उन पर अत्यधिक पाबन्दियां लगाई जाती हैं, जिनके कारण न तो वे किसी भी पुस्तकालय मे जा सकती हैं और न ही अपनी इच्छा से अपनी रुचि के क्षेत्र मे प्रवेश ले सकती है। इसलिए उन्हे अपने माता-पिता या बडो से आज्ञा लेनी पडती है, जिससे अभिप्राय है कि उनकी उच्च शिक्षा दूसरो पर निर्भर करती है।

ग्रामीण वर्ग के कुछ पढे लिखे माता-पिता तो अपनी लडकियो को उच्च शिक्षा दिलवाना पसन्द करते है, परन्तु माता-पिता की निरक्षता लड़कियो की उच्च शिक्षा मे बाधा डालती है। ऐसे माता-पिता अपनी लड़कियो को उच्च शिक्षा देना पसन्द नही करते। उनके अनुसार उच्च शिक्षा केवल नौकरी प्राप्त करने का ही एक साधन है, जबकि 95% ग्रामीण माता-पिता अपनी लड़कियो को नौकरी पर भेजने मे अधिक रुचि नही रखते। वे लडको व लड़कियों के प्रति भिन्न दृष्टिकोण रखते हैं, उनके विचार मे सिर्फ लड़के ही उच्च शिक्षा पाने के अधिकारी है। ग्राम्य वर्ग म लडकियो के जन्म से लेकर ही उनकी उच्च शिक्षा के प्रति नकारात्मक अभिवृति पाई जाती है। अभी भी वे लोग अपनी प्राचीन मान्यताओ को अपनाए हुए है, जो ग्रामीण लडकियो की उच्च शिक्षा मे बाधक हैं।

सर्वेक्षण से यह पता चलता है, कि अनेक ग्रामीण अभिभावक सह-शिक्षा के विरोधी होने के कारण लडकियो को सह-शिक्षा के माध्यम से शिक्षा दिलवाना उचित नही समझते और स्वयं लडकियां भी सह-शिक्षा विद्यालयो में शिक्षा ग्रहण करना उचित नही समझती जबकि उनकी स्वय की रुचि उच्च शिक्षा ग्रहण करने मे है।

कुछ अभिभावक उच्च शिक्षा संस्थानो का घर से दूर होने की वजह मे लड़कियो को अकेला घर मे बाहर भेजना पसन्द नही करते और यहा तक कि स्वय लड़किया भी अकेला घर से बाहर इतनी दूर जाने मे असुरक्षित अनुभव करती हैं। यह भी पाया गया है, कि ग्रामीण वर्ग की लडकियो को घर से कालिज तक आने जाने की सुविधाए भी प्राप्त नही है, जो उच्च शिक्षा मे बाधक हैं।

सुझाव

ग्रामीण लडकियो की उच्च शिक्षा सम्बन्धी समस्या के कारण चाहे कुछ भी हो लेकिन इनका समाधान किए बिना भारत जैसे प्रजातन्त्रात्मक देश का काम नही चल सकता जिसकी 80% जनता गावो मे रहती है। इसका हल केवल एक ओर स नहीं किया जा सकता। जनता और सरकार—दोनो के पारस्परिक सहयोग द्वारा ही ग्रामीण लडकियो मे उच्च शिक्षा का प्रसार किया जा सकता है।

1 सरकार का कर्तव्य है कि वह समाज शिक्षा द्वारा ग्रामीणो का दृष्टिकोण विस्तृत करे। प्रौढ पुरुष और प्रौढ स्त्रियो को उचित ढग से शिक्षा दी जाए, जिससे वे उच्च शिक्षा के महत्व को समझे और अपनी कन्याओ को बिना हिचक के उच्च शिक्षा प्राप्त करने के लिए उच्च शिक्षा सस्थानो मे भेज सके। इसके लिए हमे व्यापक प्रचार का भी सहारा लेना पड़ेगा जो समाचार पत्रो, रेडियो तथा फिल्मो के माध्यम से किया जा सकता है। सामाजिक कार्यकर्ता इस काम मे विशेष योग दे सकते हैं।

2. सरकार को चाहिए कि बाल-विवाह सम्बन्धी कानून का पालन न करने वालो को कडी से कडी सजा देने का व्यवधान रखे।

3. पाठ्यक्रम मे इस प्रकार का सशोधन किया जाना चाहिए कि वह लडकियो के लिए उनके घर के काम-काज मे भी उपयोगी सिद्ध हो।

4 गावो मे उच्च शिक्षा सस्थानो तक पहुंचने के लिए पर्याप्त यातायात की सुविधाए प्रदान की जानी चाहिए।

5. सह-शिक्षा संस्थानो मे पढने वाली लडकियो के लिए विशेष सुरक्षा का वातावरण तैयार किया जाना चाहिए।

6. बालिकाओ को उचित पथ-प्रदर्शन की भी आवश्यकता है। प्रत्येक जिले मे सरकार द्वारा योग्य-पथ-प्रदर्शिकाओं की नियुक्ति की जानी चाहिए जिससे बालिकाएं अपने विषय मे स्वयं निर्णय ले सकें।

7. गावो मे स्कूल स्तर पर अध्यापकों की नियुक्ति के लिए महिलाओ को वरीयता दी जानी चाहिए। इससे ग्रामीण क्षेत्रो में अभिभावकों में अधिक विश्वास की भावना उत्पन्न होगी और वे अपनी लडकियो को उच्च शिक्षा दिलवाने के लिए प्रेरित होगे।

8. सरकार को चाहिए कि वह उच्च शिक्षा प्राप्त करने वाली ग्रामीण लडकियो को छात्रवृत्तिया प्रदान करे।

संदर्भ

गैरेट, एच० ई०, **शैक्षिक अनुसधान और सांख्यिकी की विधिया**, कल्याणी पब्लिशर्ज, लुधियाना

टामस, पी० (1964), **भारतीय नारिया**, प्रकाशक पी० ए० जयसिंघे, एशिया पब्लिशिंग हाऊस, बम्बई

देसाई, नीरा (1982), **भारतीय समाज में नारी**, मैकमिलन इण्डिया लि०, दिल्ली-बम्बई, कलकत्ता, मद्रास

देसाई, ए० आर० (1950), **भारतीय राष्ट्रवाद की सामाजिक पृष्ठभूमि**, पापुलर प्रेस, बम्बई

नैशनल कमेटी (1971-74) **स्टेटस आफ विमैन इन इण्डिया . ए सिनोपसिस आफ द रिपोर्ट**, आई०सी०एस०एस० आर०, एलाइड पब्लिशर्ज प्रा० लि०, दिल्ली

पाठक, पी० डी० (1974), **भारतीय शिक्षा और उसकी समस्याएं**, विनोद पुस्तक मन्दिर, आगरा

मुकर्जी, एस० एन०, **भारत में शिक्षा—आज और कल**, आचार्य बुक डिपो, बड़ौदा

मिश्रा, लक्ष्मी (1967), **भारत में स्त्री शिक्षा (1921-1966)**, मैकमिलन, बम्बई

मुकर्जी, आर० के० (1958), **भारतीय स्त्रिया**, पब्लिकेशन डिविजन, दिल्ली

सेठी, राजमोहिनी (1976), **उन्नतशील समाजों में कार्यरत स्त्रियों का आधुनिकीकरण**, थामसन प्रेस (इण्डिया) लि०

हुमायुं, कबीर, **स्वतन्त्र भारत मे शिक्षा**, राजकमल एण्ड सन्स, दिल्ली

त्रिपाठी, चन्द्रबली (1981), **भारतीय समाज में नारी आदर्शों का विकास**, दुर्गावती प्रकाशन, गोरखपुर

विद्यालयों में बच्चों के लिए योग शिक्षा

योगाचार्य बी० के० एस० आयंगार

रमामणि आयगार मेमोरियल योग इस्टिट्यूट
1107-बी/1, शिवाजी नगर
पुणे-411016

उद्देश्य

सर्वप्रथम विद्यालयो मे योग-शिक्षा का प्रारम्भ करने के स्पष्ट उद्देश्य होने चाहिए। अतिम विश्लेषण मे पाठ्यक्रम ही उन उद्देश्यो को प्रकट करेगा। अस्पष्ट अथवा आदर्श उद्देश्य उसी प्रकार के संदिग्ध अथवा आदर्शवादी पाठ्यक्रम की रचना करेगे। सदिग्धता सदेह उत्पन्न करेगी और आदर्शवादी पाठ्यक्रम शिक्षकों एव विद्यार्थियो से असभव अपेक्षाओ की माग करेगा, जिससे उनमें निराशा पनपेगी। अत: पाठ्यक्रम के उद्देश्य ठोस, स्पष्ट, पहुच के भीतर और व्यावहारिक होने चाहिएं। योग-शिक्षा का प्रारंभ शरीर, अर्थात आत्मा के आवरण से करना चाहिए। तदनन्तर आत्म साक्षात्कार का मार्गदर्शन करना चाहिए। इन लक्ष्यों को निम्नलिखित तथ्यो के आधार पर सोचा जा सकता है।

(क) प्रथम और प्रमुख उद्देश्य विद्यार्थियो का स्वास्थ्य सुधार ही होना चाहिए। आजकल स्वास्थ्य सुधार का अर्थ बहुत सकीर्ण रूप मे लिया जाता है। वास्तव मे यह सर्वांग साधना है। शरीर, मन और आत्मा को समाविष्ट करने के साथ-साथ यह गतिशील, आकर्षक और विद्यार्थियो में रुचि उत्पन्न करने वाली हो। वर्तमान पाठ्यक्रम शरीर के किसी एक अंग को ही शिक्षित कर पाते हैं। यह शिक्षा अन्य अगो की उपेक्षा करके ही प्राप्त होती है। इस शिक्षा मे बुद्धि का न तो आत्मा से शरीर की ओर, और न ही शरीर से आत्मा की ओर प्रवेश हो पाता है। अर्थात यह मात्र अग-भाग साधना है जिसका अत अग-भग मे होता है।

(ख) इस स्तर पर तत्वज्ञान की चर्चा न हो तो बेहत्तर है। क्योकि इस स्तर के विद्यार्थियो मे न तो इसके प्रति रूचि होती है और न ही इतनी परिपक्वता, जो उसे समझ सके।

(ग) यह शिक्षा विश्वव्यापी और शाश्वत है। इसे किसी विशिष्ट वर्ग की धारणाओ से मुक्त रखा जाना चाहिए। यह शारीरिक, जैविक तथा मनोविज्ञान पर निर्भर हो और अध्यात्मिक मूल्यो पर आधारित हो। महा-मुनि पतञ्जलि ने योग को 'सार्वभौम' माना है। जो अध्यात्मिक है वही विश्वव्यापी है। इसीलिए योग विश्व-व्यापी है। हमारा देश एक बहुधार्मिक समाज है। अत: योग-शिक्षा का पाठ्यक्रम किसी एक विशिष्ट धर्म से सब-धित नही होना चाहिए।

> राष्ट्रीय स्तर पर किसी योजना को लागू करने के पूर्व उसका छोटे पैमाने पर परीक्षण न करना, अनेक खतरों को मोल लेना है। अत: कुछ अग्रिम परीक्षण-प्रकल्प किए जाने चाहिए। इन परीक्षणों के परिणामों को ध्यान मे रखकर राष्ट्र स्तरीय योग-पाठ्यक्रम में सुधार या परिवर्तन करना संभव है। इसके लिए देश के कुछ स्कूलों को चुनकर योग के विभिन्न पाठ्यक्रमों को उनमें चलाया जाए। निर्धारित अवधि के बाद प्राप्त परिणामों द्वारा विभिन्न विशेषज्ञों और सस्थाओ की तकनीक एवं उनके द्वारा प्रदान की गई शिक्षाओं की तुलना और मूल्यमापन करना संभव है।

आज हम कहते है कि अनुशासन ही धर्म है और अनु-शासनहीनता अधर्म है। सदाचार और सही रहन-सहन धर्म है और स्वच्छंद आचरण अधर्म है। इसका यह मतलब नही कि विद्यालयो मे धार्मिक शिक्षा न दी जाए। सभी धर्मो की चौखटो मे बैठ सकने वाले शाश्वत मूल्यो को ही

विद्यार्थियो के समक्ष रखना चाहिए। अत योग-शिक्षा को भी किसी वर्ग-विशेष की धरोहर न माना जाए। ऐसा करने से अन्यान्य धर्मो के छात्रो मे संदेह की भावना पैदा होगी।

(घ) मनोवैज्ञानिक स्तर पर, योग-शिक्षा के परिणाम-स्वरूप विद्यार्थी क्रियाशील और चुस्त बने। उनकी मानसिक स्थिति सतुलित हो और उसमे जीवन के प्रति सकारात्मक दृष्टिकोण उत्पन्न हो।

(ङ) पाठ्यक्रम की रचना औसत छात्रो को ध्यान मे रखकर की जानी चाहिए।

(च) अपना भारत देश विभिन्न सामाजिक एव आर्थिक विषमताओ के लिए ख्याति-प्राप्त है। अत. योग शिक्षा का पाठ्यक्रम इतना लचीला हो कि विभिन्न स्थितियो एव परिवेश मे रहने वाले विद्यार्थियो द्वारा भी उसे अपनाया जा सके।

योग की विषय-वस्तु

'योग' उन शब्दो मे से एक है जिसे भारत मे अत्यधिक तोड-मरोड कर पेश किया जाता है। इसकी बहुत-सी व्याख्याए, सबोध और सिद्धात हैं। किन्तु अत्यत पवित्र एव प्रधान ग्रथ 'पातञ्जल योग-सूत्र' के अनुसार योग के आठ अग माने गए हैं। इनमे से, यम-नियमो का विवेचन नैतिक शिक्षा से सबधित अन्य पाठ्यक्रमो मे किया जा सकता है। कुछ बातो को प्रत्यक्ष प्रशिक्षण के समय क्रियान्वित किया जा सकता है। फिर भी विद्यार्थियो के सामने इन विषयो पर बोझिल व्याख्यान देना अवाछनीय है। उसी प्रकार विद्यालय स्तर पर प्राणायाम की शिक्षा न दी जाए, क्योंकि यह एक ऐसा सूक्ष्म विषय है जो विद्यार्थियो से परिपक्वता की अपेक्षा रखता है। यदि कम आयु मे इसका परिचय कराया जाए तो विद्यार्थी असामयिक प्रौढ़त्व को प्राप्त हो सकते हैं। प्रत्याहार, धारणा, ध्यान और समाधि ये योग की उच्च अवस्थाएं है। इन्हे बच्चो तक न लाए।

मैं मानता हू कि योग के इन आठ अंगो मे से केवल योगासनो की शिक्षा ही विद्यालयीन छात्रो के लिए पर्याप्त है। इनका सही तकनीक द्वारा प्रस्तुतीकरण एव अभ्यास ही विद्यार्थियों को शारीरिक एवं बौद्धिक आरोग्य प्रदान करने मे सक्षम है। इनके द्वारा विद्यार्थियों का सतुलित, सर्वागीण विकास भी सभव है। योगासन केवल 'शारीरिक' होने से विद्यार्थी इन्हे आसानी से आत्मसात कर सकते है। आसनो मे होनेवाली गलतियों को भी यथास्थान आसानी से सुधारा जा सकता है। योगासनो के बारे मे निम्नलिखित बातो पर ध्यान देना आवश्यक है।

(क) एक ही स्थिति को बहुत देर तक बनाए रखने वाले आसन नही के बराबर हों, क्योकि एक ही स्थिति यंत्रवत् करते रहना छात्रो मे अरुचि उत्पन्न कर सकता है। अत. आसन गतिशील हो और उनकी क्रियाओ मे चपलता रहे। गतिपूर्ण आसनो की ओर विद्यार्थी आकर्षित होगे।

(ख) आसनो मे विविधता होनी चाहिए। विविधता के कारण आसनो मे न केवल रुचि बढती है बल्कि शरीर के विभिन्न अग शुद्ध और सशक्त बनते है।

(ग) यह बात भी ध्यान देने योग्य है कि बच्चे छोटी-मोटी चोटो का ख्याल नही करते और शीघ्र ही भले-चगे हो जाते हैं। आजकल शक्ति और सुदरता बढाने हेतु विद्यालयो मे सामूहिक कबायद कराई जाती है। इस प्रकार के व्यायामो से योग की ओर इतनी सहजता से मुड़ा जाए कि विद्यार्थियो को इसका पता भी न लगे। इस परिवर्तन-काल में किसी प्रकार की धाधली या अव्यवस्था न होने पाए।

(घ) चूकि प्रारभ मे आसन सामूहिक रूप मे कराए जाते हैं, उन्हे सामूहिक कवायद की भाति गिनती पर कराया जा सकता है।

विद्यार्थी

माध्यमिक विद्यालयो मे कक्षा 5 से कक्षा 10 के, अर्थात 10 वर्ष से 16 वर्ष के बीच आयुवर्ग के विद्यार्थी होते हैं। विभिन्न कक्षाओ के विद्यार्थियो को उनकी आयु के अनुसार सरल से कठिन आसनो की ओर क्रमश: ले जाना चाहिए। कक्षा 5 से 8 तक करवाए जाने वाले आसन, पूर्ण रूप से शारीरिक स्तर पर आधारित हो। कक्षा 9 और 10 के छात्रो के लिए आसनो का चुनाव शारीरिक सगठन और जैविक सरचना को ध्यान मे रखकर करना चाहिए। कनिष्ठ महाविद्यालयो और स्नातक-पूर्व कक्षाओं

के लिए बौद्धिक क्षमताओं को विकसित करने वाले आसनों का चयन करना चाहिए । केवल स्नातक एव स्नातकोत्तर कक्षाओं में अध्यात्मिक विभाओं पर ध्यान केंद्रित करना चाहिए ।

शिक्षक

किसी भी शैक्षिक कार्यक्रम अथवा प्रयोग की सफलता उसे कार्यान्वित करने वाले शिक्षको के समुचित प्रशिक्षण और उनकी उस कार्य के प्रति समर्पण भावना पर निर्भर करती है । कुछ सुझाव प्रस्तुत है :

(क) इस समय जो अध्यापक शारीरिक शिक्षा दे रहे हैं उन्हे हटाना तो सभव नही है । अत उन्ही शिक्षकों को योग-शिक्षा मे प्रशिक्षित किया जा सकता है ।

(ख) शिक्षकों के लिए योग-प्रशिक्षण का पाठ्यक्रम निश्चय ही अधिक प्रगत और परिपूर्ण होगा ।

(ग) शिक्षको के सदा चुस्त और स्वस्थ रहने एव योग संबधी सूक्ष्मतम विवेचन कर सकने की योग्यता बनाए रखने के लिए उनके लगातार पुन: प्रशिक्षण पाठ्यक्रमो को चलाने की भी आवश्यकता है ।

विद्यालय

अपने देश की जनता मुख्य रूप से चार प्रभागो मे विभाजित है : देहात, शहर, नगर और महानगर । इन इलाको मे स्थित विद्यालयो के स्तर और उनमे प्रदान की जानेवाली सुविधाओ मे काफी अतर है । योग-पाठ्यक्रम इतना लचीला बनाया जाए कि इन सभी विषमताओ मे भी उसे समान रूप से कार्यान्वित किया जा सके । जैसे, कुछ विद्यालयो मे उचित इमारत के अभाव मे योग-शिक्षा के लिए खुली जगह का इस्तेमाल करना पडे, दीवारे ऊबड़-खाबड़ हो या विपरीत आसनो के लिए (शीर्षासन आदि) दरियां और चादरे उपलब्ध न हो सकें ।

क्रियाएं

भारत मे कई ऐसे भी व्यक्ति हैं जो धौति नेति आदि क्रियाओ पर अधिक बल देते हैं । किंतु मै, यह कहते हुए क्षमा चाहूगा कि इन क्रियाओ को सार्वजनिक रूप में करना न तो स्वास्थ्यपूर्ण है और न ही लाभप्रद । सार्वजनिक रूप मे इन क्रियाओ की शिक्षा नही देनी चाहिए । जहा देहातो मे पीने के पानी की समस्या है वहा नेति धौति के लिए जल कहां से मिलेगा अथवा कपडे को किस हद तक स्वच्छ रखा जा सकेगा ? क्रियाओ से छात्रों को परिचित कराने के पूर्व ही इन सभी बातो पर विचार कर लेना चाहिए। इन क्रियाओं के स्थान पर 'प्राण-नेति' (प्राणायाम) प्रदीर्घ श्वास-प्रश्वास की सामान्य प्रक्रियाओं की शिक्षा से भी उद्देश्य की पूर्ति हो सकती हैं ।

अग्रिम प्रकल्प

राष्ट्रीय स्तर पर किसी योजना को लागू करने के पूर्व उसका छोटे पैमाने पर परीक्षण न करना, अनेक खतरो को मोल लेना है । अत: कुछ अग्रिम परीक्षण-प्रकल्प किए जाने चाहिए । इन परीक्षणो के परिणामो को ध्यान मे रखकर राष्ट्र स्तरीय योग-पाठ्यक्रम मे सुधार या परिवर्तन करना सभव है । इसके लिए देश के कुछ स्कूलो को चुनकर योग के विभिन्न पाठ्यक्रमो को उनमे चलाया जाए । निर्धारित अवधि के बाद प्राप्त परिणामों द्वारा विभिन्न विशेषज्ञो और सस्थाओ की तकनीक एव उनके द्वारा प्रदान की गई शिक्षाओं की तुलना और मूल्यमापन करना संभव है ।

मूल्यमापन

योग-शिक्षा की प्रगति एव समस्याओ पर निरतर ध्यान रखने के लिए एक अतर्गत मूल्यमापन प्रणाली का होना भी आवश्यक है ।

मान्यता प्राप्त शिक्षक

फिलहाल ऐसी नीति दिखाई देती है कि जो सस्थाए योग-शिक्षा प्रदान कर रही हैं ऐसी कुछ विशिष्ट सस्थाओ की पदविका अथवा पदवी प्राप्त शिक्षको को ही योग-शिक्षक के रूप मे मान्यता प्रदान की जाए । किन्तु इस नीति के कारण ऐसे कुशल एव अनुभवी शिक्षक जिन्हे कोई प्रमाणपत्र प्राप्त नहीं हैं और जो ऐसी संस्थाओ से भी संलग्न नहीं है जो योग-शिक्षा प्रदान कर रही है अलग हो जाएगे । ऐसे शिक्षको का मार्गदर्शन और उनके अनुभव

तथा ज्ञान से लाभ प्राप्त करने के मार्ग और उपाय ढूंढने चाहिए। अत गण्यमान्य संस्थाओ से अनुरोध करना चाहिए कि ऐसे महानुभावो का पता दे।

खेल

इस स्तर पर योग-शिक्षा को खेलो का विकल्प नही मान लेना चाहिए। इन दोनो को परस्पर पूरक समझा जाए। देशी खेलो की ओर अधिक ध्यान दे क्योंकि वे कम खर्चीले होते है और अधिक सुविधाओ की माग नही करते।

यह आवश्यक है कि हम उपर्युक्त पाठ्यक्रम को बहुत सावधानी से लागू करे। जल्दबाजी से विद्यार्थियो के मन मे नकारात्मक प्रवृत्ति जाग उठेगी और परिणामत· योग-शिक्षा भी शारीरिक शिक्षा की भाति बनकर रह जाएगी। ज्यादातर बच्चो के लिए शारीरिक शिक्षा एक अरुचिकर और विद्यार्थियो पर जबरदस्ती से थोपा जाने वाला विषय माना जाने लगा है। यह एक निर्जीव, अत्यधिक यांत्रिक और अनचाहा विषय बना दिया गया है। योग-शिक्षक को चाहिए कि वह अपने आदर्श एव उत्साह द्वारा योग-शिक्षा के लिए अनुकूल वातावरण बनाए और विद्यार्थियो को प्रेरित करे। आजकल जनसाधारण की मनोवृत्ति योग को निम्नस्तरीय और घटिया समझने की होती जा रही है। योग-शिक्षा एक महत्वहीन कार्य माना जाने लगा है।

सन् 1936 से मैने योग-शिक्षा देना प्रारभ किया। 1937 से ही पूना के कई विद्यालयो और महाविद्यालयो मे योग-शिक्षा हेतु मैने वर्ग चलाए है। 1955 से राष्ट्रीय सुरक्षा अकादमी मे छात्रों और अधिकारीगणों को योग-शिक्षा देने की मैने व्यवस्था की है। 1968 से 'इनर लंदन स्कूल अथॉरिटीज्' ने मेरे द्वारा विकसित योग प्रणालियो को अपने पाठ्यक्रम का अभिन्न अंग बना लिया है।

विद्यार्थियो मे योग-शिक्षा का प्रसार होने का एक कारण योग द्वारा उनके पालकों का लाभान्वित होना भी है। ऐसे पालक भी अपने पाल्यो को योग-शिक्षा के लिए प्रेरणा देते है। हमे अपने देश मे प्रौढ शिक्षा कार्यक्रमो द्वारा योग-शिक्षा देनी चाहिए। स्वानुभव से लाभान्वित होकर वे अपने पाल्यों को भी योग-शिक्षा ग्रहण करने की प्रेरणा दे।

महाराष्ट्र हेरल्ड (23-8-85) मे छपा यह समाचार कि लगभग 37 4 प्रतिशत छात्र नशीली दवाओ का शिकार हो चुके हैं एक बहुत ही गभीर समस्या है। क्या इन छात्रों को योग की ओर नही मोडा जा सकता?

अत मे राष्ट्रीय शिक्षा अनुसधान एव प्रशिक्षण परिषद् के घोष वाक्य 'विद्ययाऽमृतमश्नुते' से मै इस लेख का समापन करता हू। हम भक्तिभाव से शरीर की पूजा द्वारा योग विद्या के दान का शुभारभ करे। निश्चय ही आत्मबोध रूपी अमृतपान का रसास्वाद हमे प्राप्त होगा।

शिक्षण प्रक्रिया का सामाजिक मनोविज्ञान

कपिल देव मिश्र

प्रवक्ता
राजकीय उच्च शैक्षिक अध्ययन संस्थान
बीकानेर

शिक्षण प्रक्रिया का एक सामाजिक पक्ष भी है । इसका सबध छात्र-समाज से होता है जो शिक्षण-कक्ष मे बैठकर शिक्षा ग्रहण करता है । यह समाज बाहरी समाज का प्रतिरूप भी होता है और उससे भिन्न भी होता है । बाहरी समाज से आने वाले कुछ विशेष शैक्षिक उद्देश्य की सिद्धि मे सलग्न व्यक्ति ही इस समाज के निर्माता होते है । वृहत् समाज के जीवन को इस समाज से विशिष्ट दिशा एव प्रकाश मिलता है । यह लघु समाज है किन्तु आलोकपूर्ण है । उन्नत व उच्चतर सामाजिक जीवन के आकल्प वृहत् समाज को यही से मिलते हैं । वृहत् समाज का परिवर्तित व रूपान्तरित करने वाली सामाजिक क्रान्ति की चिंगारिया यही से प्रज्वलित होकर विस्तार पाती हैं ।

शिक्षक इस लघु समाज का संयोजक, मार्गदर्शक और नियामक होता है । इस सयोजन, मार्गदर्शन एव नियमन के कार्य मे कुशल भूमिका निभाने के लिए शिक्षक को सामाजिक मनोविज्ञान की आवश्यक बाते अच्छी तरह ध्यान मे रखनी पडती हैं । छात्रों के चित्त मे उतरने के लिए शिक्षक को छात्रो की प्रियता अर्जित करनी पडती है । छात्रो को समझने के लिए छात्रो के स्तर पर आना पडता है, क्योकि उनके स्तर का बोध अनिवार्य होता है । छात्रो की सामाजिक, आर्थिक, वैयक्तिक एव पारिवारिक पृष्ठभूमियो मे बडी विषमता एव विविधता होती है । उनकी अभिरुचिया भिन्न-भिन्न होती हैं । योग्यता व क्षमता के स्तर भी असमान होते हैं, वृत्ति, प्रवृत्ति व्यवहार एव स्वभाव भेदो मे भी अनन्तता होती है । आदत, अभ्यास एव व्यसन भी सभी के पृथक्-पृथक् होते है । प्रत्येक छात्र का अपना व्यक्तित्व होता है, अपना वैशिष्ट्य होता है । आस्था, विश्वास, आदर्श एवं मूल्यों की संधारणा की दृष्टि से भी वे मनोभूमि के विभिन्न स्तरो पर रहते है । प्रत्येक छात्र का जीवन अपने आप मे एक पहेली है । प्रत्येक के विचारों की एक निजी दुनिया है । इतनी बहुल विविधताओ से सवलित छात्र-समाज से शिक्षक को व्यवहार करना पड़ता है ।

शिक्षक का प्रधान संबंध छात्रो के अधिगम से होता है । कुछ सीमा तक अधिगम शिक्षण का परिणाम एव फलन है । अधिगम का घनिष्ठ संबंध छात्रों के मन से है । सीखने के क्रम में छात्रों की मानसिक उद्यतता, स्फूर्ति एव पहल अनिवार्य है । इसके अभाव में अच्छी-से-अच्छी शैक्षिक सस्थितियों की आयोजना भी निष्फल सिद्ध होगी । शैक्षिक संस्थितियों के प्रति छात्रों की सामाजिक प्रतिक्रिया जीवन्त और सशक्त होनी चाहिए । सभी छात्र सामाजिक रूप से अधिगम मे प्रवृत्त हों तभी अधिगम प्रभावी ढग से हो पाता है । एकल छात्र की भी अवांछनीय गतिविधियां समग्र शैक्षिक-व्यूह की संरचना को ध्वस्त कर देती है । अधिगम मे सबकी हार्दिक संलग्नता होनी चाहिए । कक्षा के सामाजिक वातावरण में उन्मुक्तता एवं उल्लास के भाव व्याप्त होने पर अधिगम सुकर, स्पृहणीय एव रोचक बन जाता है ।

शिक्षण-कक्ष मे सामाजिक जीवन का स्वरूप प्रस्तुत होता है । अधिगम के समान उद्देश्य मे लगकर सभी छात्र कक्षा मे एकत्रित होते हैं, बैठते हैं और व्यवहार करते हैं । प्रत्येक बालक की अपनी-अपनी निजता होती है किन्तु समूह के सन्दर्भ मे उनकी निजताये उद्बुद्ध होकर कक्षा के सामाजिक स्वरूप की मर्यादायें भंग नही करती अत: शिक्षण-कक्ष मे उनकी निजताओ का सामाजीकरण हो जाता है । सभी बालक या छात्र आपस मे एक-दूसरे को सह्य एवं स्वीकार्य हो जाते है । मेधावी छात्रो की मेधाविता तथा पिछड़े छात्रो का पिछडापन सामाजिक सामरस्य मे

गल-रचकर कक्षा मे पढ़ने-पढ़ाने का तोषप्रद वातावरण प्रस्तुत करता है।

शिक्षक का प्रधान सबंध छात्रो के अधिगम से होता है। कुछ सीमा तक अधिगम शिक्षण का परिणाम एव फलन है। अधिगम का घनिष्ठ संबंध छात्रों के मन से है। सीखने के क्रम मे छात्रो की मानसिक उद्यतता, स्फूर्ति एव पहल अनिवार्य है। इसके अभाव मे अच्छी-से-अच्छी शैक्षिक संस्थितियो की आयोजना भी निष्फल सिद्ध होगी। शैक्षिक सस्थितियों के प्रति छात्रो की सामाजिक प्रतिक्रिया जीवन्त और सशक्त होनी चाहिए। सभी छात्र सामाजिक रूप से अधिगम मे प्रवृत्त हो तभी अधिगम प्रभावी ढग मे हो पाता है। एकल छात्र की भी अवाछनीय गतिविधिया समग्र शैक्षिक-व्यूह की सरचना को ध्वस्त कर देती है। अधिगम मे सबकी हार्दिक सलग्नता होनी चाहिए। कक्षा के सामाजिक वातावरण मे उन्मुक्तता एव उल्लास के भाव व्याप्त होने पर अधिगम सुकर, स्पृहणीय एव रोचक बन जाता है।

आनन्द एव उल्लास की दशा मे अधिगम अच्छा होता है। भय, उद्वेग, अशान्ति तथा दबाव से अधिगम कुण्ठित और अवरुद्ध हो जाता है। अन्तःस्फुरण और निजी पहल छात्र के स्तर पर आलम्ब्य है। कक्षा के वातावरण को निर्भय, उन्मुक्त एव प्रियकर बनाने मे शिक्षक की भूमिका बड़ी महत्वपूर्ण है। शिक्षक अपने समस्त व्यवहारो से छात्रो को प्रभावित करता है। शिक्षण के समय उसके व्यवहारो मे सामाजिक शिष्टता, मृदुता और प्रियता होनी चाहिए। हर समय आवेश, क्रोध एव तर्जना की मुद्राये शिक्षक के मुख मण्डल पर प्रस्फुटित नही रहनी चाहिए। इसके विपरीत मृदुस्मिति, उत्साह, उल्लाह, स्फूर्ति एव प्रेम की तरगे उसके प्रत्येक व्यवहार से प्रवाहित होनी चाहिए। शिक्षक की क्षमाशीलता, उदारता, कोमलता, सहिष्णुता, प्रेम और सद्भावो की प्रबल धारा मे सुस्नात छात्र-समाज प्रमुदित मन से अधिगम के लिए उत्प्रेरित रहते है।

शिक्षण-कक्ष मे बैठे हुए छात्रो के क्रिया-कलाप एव गतिविधियों के विविध अर्थ होते है। निद्रा, तन्द्रा, वार्ता, काना-फूसी, कोलाहल, निश्चेष्टता, छेड़छाड़, उपेक्षा, उदासीनता आदि अनेक मूर्त और अमूर्त छात्रगत व्यवहारो मे छात्रो के जीवन एव मन का सारा इतिहास पढा जा सकता है, समझा जा सकता है। बैठने, बोलने, सुनने एवं उत्तर देने के ढंग से उनकी मनोभावनाओ और चेष्टाओ को समझा जा सकता है। छात्रो द्वारा प्रस्तुत उत्तरो से उनकी शैक्षिक पृष्ठभूमि का सम्यक् आकलन हो जाता है। इसी प्रकार उत्तर देने म दृश्यमान छात्रो की त्वरा, उत्साह एव आकुलता मे उनकी रुचि, वृत्ति एव क्षमताओ का परिचय मिलता है। कक्षा मे प्रादुर्भूत व्यावहारिक प्रसगो के क्रम मे छात्रो की प्रतिक्रियाएं परख कर उनके स्वभाव के विषय मे बहुत कुछ ज्ञान प्राप्त किया जा सकता है। विलम्ब से आना, झूठ बोलना, चोरी करना, झगड़े करना, आज्ञोल्लघन, नियमो को तोड़ना, उच्छृखलता एव औद्धत्यमय छात्रो के व्यवहारो मे उनके जीवन-इतिहास सपठ्य होते हैं।

शिक्षण कक्ष मे सामाजिक वातावरण रहता है। उसमे समूह का समाज-मन क्रियाशील होता है। उस समय छात्र मन की निजता समाज-मन मे विलीन होकर कार्य करती है। समाज-मन की दिशा कतिपय बलवान मनो से निर्धारित होती है। जो-जो छात्र अपनी निजता से दूसरो को दबा लेते है, वे ही समाज-मन के नियामक और प्रवर्तक हो जाते हैं। समाज-मन उनका अनुगत होता है, उनसे प्रभावित होता है। समाज-मन मे गिने-चुनों का नेतृत्व होता है। नेतृत्व सक्षम मनो का नियमन कर लेने पर सारा समाज-मन अनुशासित, अनुगत और नियन्त्रित हो जाता है किन्तु नेतृत्व-सक्षम मनो के नियमन मे अध्यापक को दण्ड या पुरस्कार की विधिया अपनाते समय बहुत सवेदनशील होना चाहिए। नेतृत्व प्रदान करने वाले छात्रो का बोध, उनकी मनोवैज्ञानिक पृष्ठभूमि से परिचय तथा उनकी आवश्यकताओ का ज्ञान होना अपेक्षित है।

शिक्षण-कक्ष मे सामाजिक वातावरण के परिप्रेक्ष्य मे छात्र-मन के मनोभावो एव विचारो का भी समीकरण व सामाजीकरण हो जाता है। मन की अनन्त विचार-तरगे दबकर अथवा शान्त होकर उसी वैचारिक धारा को बल देती हैं जिसका उपयोग कक्षागत उपस्थित सामाजिक वातावरण मे अपेक्ष्य रहता है। सम्पूर्ण कक्षा एक समरूप इकाई बन जाती है। यह समाज-मन का प्रभाव होता है। अलग-अलग मनो की विकीर्ण सत्तायें गलकर शिक्षक के

सामने समष्टि मन की एकीभूत सत्ता बन जाती है। उसी के साथ अध्यापक व्यवहार करता है, उसी को कुछ देता है, कुछ पढ़ाता है, कुछ सिखाता है, कुछ उठाता है और कुछ रूप प्रदान करता है।

सामाजिक वातावरण के सन्दर्भ मे छात्रो का व्यवहार एकाकी जीवन-ससार से बिलकुल भिन्न होता हैं। अब समाज अथवा समूह उनकी दृष्टि मे होता है। समाज की आकांक्षायें, समाज की आशायें और समाज के उत्प्रेरक उनके व्यवहारो को अनुशासित करते है। समाज की दृष्टि मे वे समाज के समान अपने को उभारते हैं, दिखाते है, और बनने का प्रयास करते है। समाज के मूल्यो, आदर्शो और अपेक्षाओं को स्वीकार करते हैं तथा उन्हें पूरा करने मे भी प्रवृत्त होते हैं। दूसरों को देखते हैं, परखते हैं और समझते है। मान्य व्यवहारों को अपनाते हैं, अनुकरण करते हैं। सबकी प्रियता, अनुमोदना एवं स्वीकृति के आकाक्षी होते हैं।

शिक्षक की निजता भी निजता नही रह जाती। शिक्षण-कक्ष के सामाजिक वातावरण के सन्दर्भ में शिक्षक की निजता का सामाजीकरण हो जाता है। शिक्षक की निजता सर्व स्वीकृत होनी पडती है। उसकी निजता मे समाज-मन विश्वस्त होता है, उससे खीचता है, लाभ उठाता है। फलत. शिक्षक की निजता सबके आदर का पात्र बनती है। शिक्षक की निजता समाज-मन के अनुरूप बनने मे शतधा अभिव्यक्त होकर समाज-मन को तुष्ट करती है। शिक्षक की निजता एक होकर भी समाज-मन के सन्दर्भ मे शतरूप बनकर सबके साथ भिन्न-भिन्न व्यवहार करती हुई सामाजिक स्वरूप ग्रहण करती है। अपनी निजता का सफलता से सामाजीकरण कर पाने वाला शिक्षक ही छात्रो के लिए सुप्रिय हो पाता है।

पुस्तक समीक्षा

पुस्तक का नाम	:	**कौटिल्य का शिक्षा दर्शन**
लेखक का नाम	:	**हरिदास हर्ष**
प्रकाशक का नाम		उर्मिल प्रकाशन, बीकानेर (राजस्थान)
प्रकाशन वर्ष		1988
पृष्ठ		104+12 सजिल्द
मूल्य	.	40.00 रुपए
समीक्षक		**एम. एल माहेश्वरी** सेवानिवृत प्रधानाचार्य ब्राह्मणपुरी, अलीगढ-202001 (उत्तर प्रदेश)

आज जब चारो ओर शिक्षा मे गिरावट की बात होती है तो शिक्षा मे मानवीय मूल्यो पर विचार करना बेमानी हो जाता है। कारण कि मूल्यो की शिक्षा को समग्र शिक्षा मे पृथक नही किया जा सकता। आज विद्यार्थी विनीत नही है, अपने अध्यापकों का वे कक्षाओ मे अपमान करते है, परीक्षाओं मे अनैतिक साधन अपनाकर नकले करते है, महत्वहीन या असम्बन्धित बातो को लेकर हड़ताल करते हैं, छात्रावासों मे खुलेआम मद्यपान किया जाता है। लगता है, इतना ह्रास पहले कभी नही हुआ। इन स्थितियो मे कौटिल्य के शिक्षा दर्शन पर पुस्तक का स्वागत किया जाना चाहिए, पुस्तक का अध्ययन लाभदायक इसलिए भी है कि कौटिल्य के बारे मे हम बहुत कम जानते हैं, उसे मात्र अर्थशास्त्री ही मानते हैं तथा उस पर मिलने वाले ग्रन्थो की सख्या भी नगण्य है। महत्वपूर्ण यह है कि इस पुस्तक से वर्तमान हालातो मे क्या लाभ उठाया जा सकता है, यह किसी पाठक के लिये रुचिप्रद विषय हो सकता है।

प्रस्तुत पुस्तक 5 अध्यायों मे लिखी गई है। प्रथम अध्याय मे गुप्तकालीन ऐतिहासिक पृष्ठभूमि का विवेचन किया गया है। इसमे बताया गया है कि किन-किन परि-स्थितियो मे कौटिल्य ने काम किया, शिक्षा का उस वक्त शाश्वत मूल्य क्या था। दूसरे अध्याय मे उस वक्त की शिक्षा व्यवस्था का आज की स्थितियों से तुलना करते हुए विश्लेषण किया गया है। इस अध्याय मे प्राचीन भारत मे शिक्षा का महत्व, उद्देश्य, पाठ्यक्रम की विशेषतायें, गुरुकुल प्रणाली, शिक्षण विधि, गुरु-शिक्षक सम्बन्ध का विवेचन है तथा सक्षेप मे आज की स्थिति से तुलना की गई है। तीसरे अध्याय मे कौटिल्य पर उपलब्ध साहित्य की समालोचना की गई है, उस साहित्य के उद्धरण भी प्रस्तुत किए गए है, इस क्षेत्र मे आचार्य दीपकर, उषा मेहता, उषा ठाकुर एव वाचस्पति गैरोला के साहित्य का विवेचन किया गया है। इसमे यह भी बताने का प्रयत्न किया गया है कि कौटिल्य का अर्थशास्त्र केवल अर्थशास्त्र ही नही है, वह तो नीति-

सूत्रो का असीमित भण्डार है जो मूलत: शिक्षा से अभिन्न रूप से जुड़े हुए हैं।

पुस्तक का चौथा अध्याय महत्वपूर्ण कहा जाना चाहिए। इस अध्याय का मुख्य आधार है कौटिल्य कृत अर्थशास्त्र का शिक्षा की दृष्टि से वस्तु विश्लेषण, इसमे कही सन्देह की गुआइश नही रह जाती। लेखक के अर्थ-शास्त्र के लिखने के कालों का विभिन्न भारतीय तथा पाश्चात्य विद्वानो के मतो का प्रतिपादन किया गया है। इस अर्थशास्त्र की विषयवस्तु- को 15 अनुच्छेदो मे स्पष्ट किया गया है। शिक्षा दर्शन की आन्वीक्षिकी, नयी वार्ता तथा दण्ड नीति मे स्पष्ट किया गया है, ब्रह्मचर्य, गृहस्थ, वान-प्रस्थ, सन्यासी, राज्य के कर्त्तव्यो को बोधगम्य भाषा मे समझाया गया है। शिक्षा के दो प्रकार प्रयत्न से तथा स्वत बताए गए हैं। प्राथमिक तथा उच्च स्तर पर पाठ्यक्रम भी सुझाया गया है। गुरू का महत्व, शिष्य के गुण, नैतिक आदर्शों पर विस्तृत विवेचन प्रस्तुत किया गया है। कौटिल्य कालीन शिक्षा के वैयक्तिक उद्देश्य पृष्ठ 54 से 61 तक दिए गए हैं—मुख्यत: आध्यात्मिक उन्नति, राजशक्ति सचय, दण्ड नीति, अनवरत ज्ञ नवृद्धि, आत्मबल, कर्त्तव्य पालन, व्यावहारिक कार्यों के निष्पादन, नियुक्ति प्राप्त करने, आत्मोन्नति तथा छुआछूत मिटाने के लिए शिक्षा का विधान प्रस्तुत किया गया है। समीक्षक के अनुसार पुस्तक का यह अंश प्रभावी एव सारगर्भित बन पड़ा है, परीक्षा में सामूहिक नकलो से चिन्तित अभिकरणों के लिए परीक्षा की विभिन्न विधिया रोचक विवेचन प्रस्तुत करता है, विभिन्न पदो पर आप्रवेशन के तरीके तथा विदेश सेवा के लिए योग्यता पर भी उपयोगी सामग्री सम्मिलित की गई है।

शिक्षा के सामाजिक उद्देश्यो मे समन्वयवादिता, व्यसनो से परहेज, कर्त्तव्यो का ज्ञान, परहित भावना, सत्याधृत आचरण, अन्तर्राष्ट्रीयता का विकास (पृष्ठ 80 से 84 तक) का वर्णन किया गया है। आज के सन्दर्भ मे इस महान ग्रंथ मे छात्रो, शिक्षको, अभिभावको, समाज तथा राज्य के लिए उपयोगिता पर भी प्रकाश डाला गया है। सक्षेप मे, आज की शिक्षा व्यवस्था मे जिस किसी अधिकारी या नागरिक के मन में तनिक भी सुधार की रुचि है, उसे सोच-विचार के लिए इस पुस्तक से बहुत कुछ प्राप्त हो सकता है।

प्रत्येक अध्याय के अन्त मे टिप्पणिया शीर्षक से सन्दर्भ सामग्री दी गई है, संस्कृत मे मूल अर्थशास्त्र के उद्धरण है, पाचवें अध्याय के बाद पृष्ठ 96 से अन्त तक सन्दर्भ साहित्य भी वर्णानुक्रम से दिया गया है, इसमे पुस्तके, पत्र-पत्रिकाये, शोध प्रतिवेदन हिन्दी तथा अंग्रेजी माध्यम वाले पृथक-पृथक दिए गए है। इससे विषय सामग्री की प्रामाणिकता स्पष्ट होती है तथा अधिक पढ़ने की रुचि वाले पाठको की मदद भी होती है।

पुस्तक की भाषा प्रवाहयुक्त सरल है, कागज अच्छा है, मुद्रण त्रुटिरहित है पर मुद्रण को स्तरीय बनाया जा सकता था। कौटिल्य पर सामग्री की कमी की दृष्टि से प्रस्तुत पुस्तक साहित्य मे महत्वपूर्ण स्थान बना लेगी तथा प्रत्येक पुस्तकालय मे स्थान पा लेगी, ऐसी अपेक्षा की ही जानी चाहिए।

वर्ष : सप्तम अंक : द्वितीय अक्तूबर 1989

भारतीय

भारतीय आधुनिक शिक्षा राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद् की एक त्रैमासिक पत्रिका है, जिसके कुछ प्रमुख स्तंभ इस प्रकार हैं :

शिक्षा दर्शन, शिक्षा मनोविज्ञान, वर्तमान शिक्षा की समस्याए, पाठ्यक्रम एव प्राविधि सबंधी नवीन विकास, अंतर्राष्ट्रीय शिक्षा जगत, विभिन्न राज्यो मे शिक्षा की स्थिति, शिक्षा शास्त्रियों से भेंट वार्ता, नवाचार, पाठको के पत्र, पुस्तक समीक्षा।

लेखको से निवेदन है कि रचनाए भेजते समय इस बात का ध्यान रखें कि रचना डबल स्पेस मे टाईप की हुई अथवा साफ लिखी हुई हो। रचना की दो प्रतियां भेजें। रचना के अन्त में रचनाकार के हस्ताक्षर आवश्यक हैं। रचना भेजते समय यह अवश्य सूचित करें कि प्रेषित रचना अप्रकाशित/अप्रसारित है।

प्रकाशित रचनाओ पर परिषद् के नियमानुसार पारिश्रमिक देने की व्यवस्था है।

प्रधान संपादक
राजेन्द्रपाल सिंह

अकादमिक संपादक
द्वारिका नाथ खोसला

संपादक
गुरचरण लाल आनद

उत्पादन सहायक
राजेन्द्र चौहान

एक प्रति : 4 रुपये

वार्षिक मूल्य : 16 रुपये

सम्पादकीय सम्पर्क :

प्रधान सम्पादक, पत्रिका प्रकोष्ठ
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्
10-बी, इन्द्रप्रस्थ एस्टेट
नई दिल्ली-110002

भारतीय आधुनिक शिक्षा

अक्टूबर 1989

अंक : द्वितीय

वर्ष : सप्तम

त्रैमासिक प्रकाशन

इस अंक के आकर्षण

3 संगठनात्मक वातावरण एवं अध्यापकों की चिन्ता : डा० पी० सी० शुक्ल,
: ए० एन० मिश्र

9 व्यक्ति अध्ययन—केन्द्रीय विद्यालयों में समस्यात्मक छात्रों की शिक्षा का एक सशक्त एवं प्रभावी साधन : डा० वी० के० गौतम,
: वी० सी० पचौरी

14 दूरस्थ शिक्षा में अध्ययनरत शिक्षार्थियों की क्रियाओं का अध्ययन
: आर० पी० पाठक

25 दैनिक समाचार-पत्र और गृहकार्य : श्रीमती विजय गुप्ता

29 पत्रकारिता की शिक्षा श्रीमती कृष्णा माहेश्वरी

33 नागालैंड में शिक्षा का प्रसार : उन्नीसवीं सदी के संदर्भ में
: डा० विजयराघव रेड्डी

38 उत्तर प्रदेश में शिक्षा के विकास कार्यक्रम : प्रो० के० के० सक्सेना

43 विनोदप्रिय छात्रों एवं छात्राओं के व्यक्तित्व विशेषक का तुलनात्मक अध्ययन
: डा० गोविन्द सिंह राठौर
: डा० (कु०) आभा रानी बिष्ट

47 पठन योग्यता तथा बालक की शैक्षिक उपलब्धि : डा० राजेन्द्रप्रसाद श्रीवास्तव

51 पुस्तक समीक्षा

पाठकों के पत्र

भारतीय आधुनिक शिक्षा में छपे लेखों पर पाठकों की प्रतिक्रियाएं आमंत्रित हैं। यथा-स्थान इन्हें प्रकाशित करने का प्रयास किया जाएगा।

संगठनात्मक वातावरण एवं अध्यापकों की चिन्ता

डा० पी० सी० शुक्ल

ए० एन० मिश्र

शिक्षा सकाय
गोरखपुर विश्वविद्यालय
गोरखपुर (उ० प्र०)

संस्था के अन्दर कार्य निष्पादन आयाम व आवश्यकता सतुष्टि आयाम के बीच व्यापक मूल्याकन को सस्थागत वातावरण कहा जा सकता है । वस्तुत संस्था के सदस्यो के मध्य अन्त'क्रिया के रूप मे सस्थागत वातावरण को परिभाषित किया जा सकता है, जब वे अपने नियत कार्यों को सम्पादित करते है, साथ ही अपनी वैयक्तिक आवश्यकताओ की सतुष्टि करते हैं । इसके अतिरिक्त यह अध्यापको की आपसी तथा अध्यापकों व प्राचार्य के मध्य सामाजिक अन्त:-क्रियाओ के परिणाम की अवस्था है ।

चिन्ता मन की एक अप्रसन्न स्थिति है जो वर्तमान या भविष्य मे आने वाली कठिनाइयो से उत्पन्न होती है । किसी भी विद्यालय का शैक्षिक स्तर अनेक कारणो जैसे छात्रो, अध्यापको व प्राधानाचार्य की आपसी अन्त क्रिया पर निर्भर करता है और इन्हीं पर संस्था का व्यक्तित्व भी निर्भर करता है । हर संस्था के सदस्यो की पारस्परिक अन्त.क्रिया अलग-अलग प्रकार की होती है । यह पूर्णतया सत्य है कि चिन्तायुक्त अध्यापक प्रभावी अध्यापक नही होते और यदि किसी भी सस्था के अध्यापक चिन्तित हैं तो वह एक अच्छी सस्था नही हो सकती, वहां का संस्थागत वातावरण भी अच्छा नही हो सकता । चिन्ता से परिपूर्ण अध्यापको के मध्य की अन्त'क्रिया वाछनीय नही होती, अतएव उस सस्था का दूषित वातावरण अध्यापकों मे चिन्ता उत्पन्न करता है, परिणामत: वे अप्रभावी शिक्षण कार्य सम्पादित करते हैं। इन दूषित वातावरणो वाली सस्थाओ मे शिक्षण अधिगम का गुणात्मक विकास भी नही हो पाता । इस प्रकार स्पष्ट है कि प्रभावी शिक्षण-अधिगम बहुत कुछ सस्थागत वातावरण का परिणाम होता है । विद्यालयीय सगठनात्मक वातावरण का अध्यापको की चिन्ता के साथ अध्ययन एक बहुत रोचक एवं उपयोगी विषय हो सकता है । अतएव इस

यह पूर्णतया सत्य है कि चिन्तायुक्त अध्यापक प्रभावी अध्यापक नहीं होते और यदि किसी भी संस्था के अध्यापक चिन्तित हैं तो वह एक अच्छी सस्था नहीं हो सकती, वहाँ का संस्थागत वातावरण भी अच्छा नहीं हो सकता । चिन्ता से परिपूर्ण अध्यापकों के मध्य की अन्त:क्रिया वांछनीय नहीं होती, अतएव उस संस्था का दूषित वातावरण अध्यापको मे चिता उत्पन्न करता है, परिणामत: वे अप्रभावी शिक्षण कार्य सम्पादित करते हैं । इन दूषित वातावरणों वाली संस्थाओं में शिक्षण अधिगम का गुणात्मक विकास भी नही हो पाता । इस प्रकार स्पष्ट है कि प्रभावी शिक्षण-अधिगम बहुत कुछ संस्थागत वातावरण का परिणाम होता है ।

अनुसधान के लिए समस्या का शीर्षक "संगठनात्मक वातावरण एव अध्यापको की चिन्ता" प्रस्तावित किया गया ।

शोध के उद्देश्य

1. माध्यमिक विद्यालयो के संगठनात्मक वातावरण का अध्ययन करना ।
2. सगठनात्मक वातावरण व अध्यापको की चिन्ता के मध्य सम्बन्ध का अध्ययन करना ।

परिकल्पनाएं

अनुसंधान के उद्देश्यो की प्राप्ति के लिए निम्न परिकल्पनाएं बनाई गईं :

1. माध्यमिक विद्यालय स्तर पर संगठनात्मक वातावरण में अन्तर है।
2. माध्यमिक विद्यालयो के संगठनात्मक वातावरण एवं अध्यापकों की चिन्ता के मध्य सार्थक सम्बन्ध है।

अध्ययन की विधि

जनसंख्या एवं न्यादर्श : प्रस्तुत शोध की जनसंख्या को गोरखपुर मण्डल के समस्त माध्यमिक विद्यालयों के रूप मे परिभाषित किया गया। मण्डल के माध्यमिक विद्यालयों मे से दस प्रतिशत विद्यालयो का चयन क्रमबद्ध न्यादर्शन के आधार पर किया गया। इस प्रकार सम्पूर्ण मण्डल से कुल 45 माध्यमिक विद्यालय चुने गए। प्रत्येक माध्यमिक विद्यालय से 75 प्रतिशत अध्यापकों का चयन गुच्छ प्रतिचयन के आधार पर किया गया। इस प्रकार 962 अध्यापकों का न्यादर्श 45 माध्यमिक विद्यालयो से चयनित किया गया, जो सम्पूर्ण जनसंख्या का प्रतिनिधित्व करते हैं। प्रस्तुत शोध हेतु विद्यालयो का चयन यादृच्छिक न्यादर्शन के आधार पर तथा चुने गए प्रत्येक विद्यालय से अध्यापकों का चयन गुच्छ न्यादर्शन के आधार पर किया गया।

प्रयुक्त उपकरण

इस अध्ययन मे सम्मिलित चरो को मापने के लिए निम्न उपकरणो का प्रयोग किया गया।

1. विद्यालयीय संगठनात्मक वातावरण सूचक प्रश्नावली

मोतीलाल शर्मा की यह प्रश्नावली हाल्पिन और क्राफ्ट्स की 'आर्गनाइजेशनल क्लाइमेट डेस्क्रिप्शन क्वेश्चिनेयर' का भारतीय परिस्थितियो मे अनुकूलन है। यह प्रश्नावली 6 प्रकार के संस्थागत वातावरणो (1) मुक्त (2) स्वैच्छिक (3) मित्रतापूर्ण (4) नियंत्रित (5) परम्परागत तथा (6) अवरुद्ध वातावरण का मापन करती है। इस प्रश्नावली की विश्वसनीयता एवं वैधता संतोषजनक पाई गई।

2. सिन्हा ऐंग्जाइटी स्केल

दुर्गानन्द सिन्हा द्वारा निर्मित एव मानकीकृत यह मापनी चिन्ता के दस क्षेत्रो को समाहित किए हुए है, (1) स्वास्थ्य, सौन्दर्य, शारीरिक दिखावट एव क्षति (2) महत्वाकांक्षा क्षेत्र (3) पारिवारिक चिन्ताएं, (4) प्रेम और मित्रतापरक चिन्ताए (5) सामाजिक सम्बन्ध एवं स्वीकृति (6) भावी जीवन सम्बन्धी चिन्ता (7) सभ्यता, युद्ध एव सद्गुणो सम्बन्धी चिन्ता (8) अपराध एव लज्जा (9) भौतिकीय तथा शारीरिक अभिव्यजना और (10) शुद्ध मनोवैज्ञानिक प्रकटीकरण। इस परीक्षण की विश्वसनीयता अर्धविच्छेद विधि से 0.92 पाई गई तथा 'स्टेलर मैनीफेस्ट ऐंग्जाइटी स्केल' के साथ इस मापनी का वैधता गुणांक 0 69 पाया गया।

प्रदत्तों का विश्लेषण एवं परिणामों की व्याख्या

यह परिकल्पना कि "माध्यमिक विद्यालय स्तर पर सगठनात्मक वातावरण में अन्तर है" के परीक्षण के लिए न्यादर्श के 45 विद्यालयो के 962 अध्यापकों पर 'विद्यालयीय संगठनात्मक वातावरण सूचक प्रश्नावली' प्रशासित की गई तथा उत्तर पत्रों का अंकन मैनुअल के अनुसार किया गया। इसके उपरान्त प्रश्नावली के प्रत्येक उपपरीक्षण पर प्रत्येक अध्यापक द्वारा प्राप्त प्राप्तांको को उप-परीक्षण के कथनों की संख्या से भाग देकर आठ उप-परीक्षणों पर अलग-अलग प्रत्येक अध्यापक के अंक की गणना की गई। प्रत्येक विद्यालय का वातावरण पार्श्वचित्र (क्लाइमेट प्रोफाइल) तैयार करने के लिए मूल प्राप्तांकों को इप्सेटिव व नार्मेटिव पद्धतियो द्वारा दोहरा मानकीकृत किया गया। इन दोनों मानकीकरण की पद्धतियो के लिए मध्यमान 50 प्रामाणिक विचलन 10 प्रयुक्त किया गया। यह आठ मानकीकृत अक विद्यालय पार्श्वचित्र को प्रदर्शित करते हैं।

न्यादर्श के प्रत्येक विद्यालय को वातावरण प्रकार में वर्गीकृत करने के लिए प्रत्येक विद्यालय प्रारूप को छः आदि प्रारूपीय पार्श्वचित्रों के साथ तुलना करके एक

सादृश्य अक (सिमिलैरिटी स्कोर) की गणना की गई तथा इसी के आधार पर न्यादर्श में सम्मिलित विद्यालयों को 6 प्रकार के संस्थागत वातावरणों मे वर्गीकृत किया गया। इस प्रकार 45 चयनियत विद्यालय 6 प्रकार के वातावरण के अन्तर्गत आते हैं जो मुक्त, स्वैच्छिक, मित्रतापूर्ण, नियत्रित, परम्परागत एवं अवरुद्ध प्रकार के है। इसके उपरान्त मण्डल के माध्यमिक विद्यालयों का वर्गीकरण, वातावरण प्रकार के अनुसार किया गया। यह सारणी-1 से स्पष्ट है।

सारणी-1 से स्पष्ट है कि माध्यमिक विद्यालयों के सगठनात्मक वातावरणो मे भिन्नताएं हैं जिसका विवरण इस प्रकार है। न्यादर्श मे मुक्त वातावरण के विद्यालयो की संख्या 5, स्वैच्छिक वातावरण के विद्यालयो की सख्या 16, मित्रतापूर्ण वातावरण के विद्यालयो की सख्या 10, नियत्रित वातावरण के विद्यालयो की संख्या 9, परम्परागत वातावरण के विद्यालयों की सख्या 6, तथा अवरुद्ध वातावरण के विद्यालयो की सख्या 3 पाई गई। इस प्रकार स्पष्ट है कि मण्डल के विद्यालयों के संगठनात्मक वातावरण के प्रकारो की संख्या समान नही है। प्रतिशत के आधार पर विद्यालयो के सगठनात्मक वातावरण की व्याख्या की गई। मुक्त वातावरण 11 11 प्रतिशत, स्वैच्छिक वातावरण 26.66 प्रतिशत, मित्रतापूर्ण वातावरण 22 22 प्रतिशत, नियत्रित वातावरण 20 प्रतिशत, परम्परागत वातावरण 13 33 प्रतिशत और अवरुद्ध वातावरण 6.66 प्रतिशत पाया गया। इस प्रकार माध्यमिक विद्यालय स्तर पर सगठनात्मक वातावरणो में अन्तर पाया गया। इन छ: प्रकार के मुक्त, स्वैच्छिक, मित्रतापूर्ण, नियत्रित, परम्परागत एवं अवरुद्ध वातावरणो के मध्य सार्थक अन्तर को जानने के लिए काई-स्क्वायर परीक्षण का उपयोग किया गया जैसा कि निम्न सारणी-2 से स्पष्ट है।

सारणी 1

वातावरण प्रकार के अनुसार माध्यमिक विद्यालयों का वर्गीकरण

	मुक्त	स्वैच्छिक	मित्रतापूर्ण	नियंत्रित	परम्परागत	अवरुद्ध
संख्या	5	16	10	9	6	3
प्रतिशत	11.11	26.66	22.22	20.00	13.33	6.66

सारणी 2

संगठनात्मक वातावरणों के प्रकारों की संख्या में अन्तर

	मुक्त	स्वैच्छिक	मित्रतापूर्ण	नियंत्रित	परम्परागत	अवरुद्ध	योग
अवलोकित	5	12	10	9	6	3	45
वांछित	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	45

5.799*

*.05 स्तर पर मान सार्थक नही।

सारणी-2 से स्पष्ट है कि प्राप्त काई-स्क्वायर मान .05 स्तर पर सार्थक अन्तर होने के लिए पर्याप्त नही है। अत: शून्य परिकल्पना स्वीकार हो जाती है। श्रीवास्तवा, रस्तोगी, क्रेट्स, पेटासिस, हाल्पिन एव क्राफ्ट्स, फोराकर, शर्मा, बुच और राय, मुबाई एव शर्मा, क्रिस्टोफर, गुप्ता और कपूर तथा शर्मा के अध्ययनो से यह निष्कर्ष निकला कि माध्यमिक विद्यालयों के सस्थागत वातावरणों मे अन्तर है। प्रस्तुत शोध से भी यह निष्कर्ष प्राप्त हुआ कि माध्यमिक विद्यालयो के सस्थागत वातावरणो मे अन्तर तो प्रतीत होता है परन्तु कोई सार्थक अन्तर विद्यमान नही है। यह अन्तर मात्र सायोगिक हो सकता है।

यह बात विश्वास करने के लिए बिल्कुल तर्कसगत है कि माध्यमिक विद्यालयो के वातावरणो मे समरूपता है। यदि देखा जाए तो आजकल विद्यालयो के वातावरणो मे थोडा सा अन्तर भले ही दिखलाई पडता हो परन्तु कोई खास अन्तर नहीं महसूस होता। आजकल अध्यापको की सेवा शर्तें इतनी सुरक्षित हो चुकी है कि विद्यालयीय प्रशासन से अध्यापक भयभीत नही रहते हैं। विद्यार्थियों के साथ अध्यापकों के सम्बन्ध, अध्यापको के आपसी सम्बन्ध, अध्यापकों व प्रशासन के सम्बन्ध लगभग सभी विद्यालयो में एक से ही प्रतीत होते है। अतएव विद्यालयो के संगठनात्मक वातावरणो मे थोडा अन्तर सायोगिक भले ही प्रतीत होता हो, परन्तु कोई सार्थक अन्तर वातावरणो मे नहीं है। अतएव इस अध्ययन से प्राप्त परिणाम विश्वसनीय प्रतीत होते है। फ्रेकलिन के अध्ययन से प्राप्त निष्कर्ष प्रस्तुत शोध से प्राप्त परिणाम का माध्यमिक विद्यालय स्तर पर सगठनात्मक वातावरण मे अन्तर नही है, को पुष्ट करते हैं।

दूसरी परिकल्पना के माध्यम से सगठनात्मक वातावरण व अध्यापको की चिन्ता के साथ सम्बन्ध जानने का प्रयास किया गया है। इस संदर्भ मे यह परिकल्पना बनाई गई कि "माध्यमिक विद्यालयो के संगठनात्मक वातावरण और अध्यापको की चिन्ता के मध्य सार्थक सम्बन्ध है"। इस परिकल्पना का परीक्षण करने के लिए सर्वप्रथम यह शून्य परिकल्पना बनाई गई कि "माध्यमिक विद्यालयो के सगठनात्मक वातावरण और अध्यापको की चिन्ता के मध्य कोई सम्बन्ध नही है।" इसके लिए "सिन्हा ऐन्जाइटी स्केल" व "विद्यालयीय सगठनात्मक वातावरण सूचक प्रश्नावली" न्यादर्श के 962 अध्यापको पर प्रशासित की गई। प्रदत्तो का विश्लेषण ठीक प्रकार से करने के लिए वातावरणो के प्रथम 3 प्रकारों (मुक्त, स्वैच्छिक एव मित्रतापूर्ण वातावरण) को मुक्त वातावरण व अन्तिम 3 प्रकारो (नियंत्रित, परम्परागत एवं अवरुद्ध वातावरण) को अवरुद्ध वातावरण मे वर्गीकृत किया गया। मुक्त वातावरण (ओपेन क्लाइमेट) में 584 अध्यापक व अवरुद्ध वातावरण (क्लोज्ड क्लाइमेट) मे 378 अध्यापक थे। इन दोनो समूहो के अध्यापको के लिए चिन्ता प्राप्ताको के आधार पर आवृत्ति वितरण अलग-अलग तैयार किए गए। मुक्त वातावरण (ओपेन क्लाइमेट) के अध्यापको एव अवरुद्ध वातावरण (क्लोज्ड क्लाइमेट) के अध्यापको को चिन्ता प्राप्ताको के मध्याक मान के आधार पर अध्यापको को उच्च चिन्ता एव निम्न चिन्ता के दो वर्गो मे वर्गीकृत किया गया। मुक्त वातावरण मे 293 उच्च चिन्तित तथा 275 निम्न चिन्तित अध्यापक थे। अवरुद्ध वातावरण में 182 उच्च चिन्तित तथा 183 निम्न चिन्तित अध्यापक थे। न्यादर्श के 29 अध्यापक जिनका चिन्ता प्राप्ताक मध्याक मान की सीमा रेखा पर पडता था, उन्हें किसी श्रेणी मे नही रखा गया। इसके उपरान्त 2×2 कन्टिजेन्सी सारणी तैयार की गई तथा काई-स्क्वायर मान ज्ञात किया गया।

काई-स्क्वायर मान .05 सार्थकता स्तर पर सार्थक होने के लिए पर्याप्त नही है। इस गणना के आधार पर हमारी शून्य परिकल्पना स्वीकार हो जाती है और शोध परिकल्पना अमान्य। इससे स्पष्ट होता है कि अध्यापको की चिन्ता व सगठनात्मक वातावरण के मध्य सार्थक सम्बन्ध नही है। दोनो प्रकार के वातावरण समूहो मे अध्यापको मे चिन्ता समान स्तर की है।

मध्यमान के आधार पर भी अध्यापको के चिन्ता प्राप्तांको की व्याख्या की गई। मुक्त वातावरण के अध्यापको के चिन्ता प्राप्ताकों का मध्यमान 32.86 प्रामाणिक विचलन 14.65 तथा अवरुद्ध वातावरण के अध्यापको के चिन्ता प्राप्ताको का मध्यमान 32.00 तथा प्रामाणिक विचलन 14 33 पाया गया। इससे भी यह स्पष्ट होता है कि दोनो प्रकार के वातावरणों के अध्यापको

की चिन्ता की मात्रा समान है जैसा कि निम्न सारणी-3 से स्पष्ट है।

यह अवधारणा थी कि अवरुद्ध वातावरण वाले विद्यालयो के शिक्षको मे चिन्ता का स्तर अधिक होगा तथा मुक्त वातावरण वाले विद्यालयों के अध्यापको मे चिन्ता का स्तर कम होगा, परन्तु प्रस्तुत शोध से प्राप्त परिणाम इस अवधारणा की पुष्टि नही कर सके। प्रस्तुत शोध से प्राप्त परिणाम "मुक्त वातावरण और अवरुद्ध वातावरण के अध्यापको मे चिन्ता की मात्रा समान है" को पुष्टि करने हेतु कोई शोध साक्ष्य उपलब्ध नही है।

सारणी 3

संगठनात्मक वातावरण (मुक्त एवं अवरुद्ध) के आधार पर अध्यापकों के चिन्ता प्राप्तांकों का मध्यमान, प्रामाणिक विचलन, एवं काई-स्क्वायर मान

वातावरण	संख्या	मध्यमान	प्रामाणिक विचलन	काई-स्क्वायर (X^2)	मान
मुक्त	584	32.86	14 65	.26*	
अवरुद्ध	378	32.00	14.33		

*.05 स्तर पर सार्थक नही।

संदर्भ सूची

एरिस, पी०, "द रिलेशनशिप ऑफ आर्गनाइजेशनल क्लाइमेट टु सेलेक्टेड वेरीयेबिल", डॉक्टरल डिजेर्टेशन, **डिजेर्टेशन एब्स्ट्रेक्ट्स इन्टरनेशनल-ए**, 35 : 11, 1975, 6990.

क्रेट्स, रोनाल्ड फ्रैन्सिस, "ए स्टडी ऑफ द रिलेशनशिप्स, बिटविन आर्गनाइजेशनल क्लाइमेट ऑफ एलीमेन्ट्री स्कूल्स इन राकफोर्ड (इलीनोयस) कैथोलिक डाइओसेजस स्कूल सिस्टम" डाक्टोरल डिजेर्टेशन, **डिजेर्टेशन एब्स्ट्रेक्ट्स इन्टर-नेशनल-ए**, 36 : 4, 1975, 1937.

क्रिस्टोफर वान, एम, "द आर्गनाइजेशनल क्लाइमेट ऑफ एन इनरसिटी सेकेन्डरी स्कूल" डॉक्टरल डिजेर्टेशन, **डिजेर्टेशन एब्स्ट्रेक्ट्स इन्टरनेशनल-ए**, 35 : 12, 1975, 7547.

गुप्ता, ए० के० एवम् डी० आर० कूपर, "ए स्टडी ऑफ प्रोफेशनल वैल्यूज एमंग टीचर्स इन डिफरेण्ट आर्गनाइजेशनल क्लाइमेट", **एजुकेशनल प्लानिंग एण्ड एडमिनिस्ट्रेशन बुलेटिन** 6 · 3-4, 1983-84, 22-31.

फ्रेंकलिन, आई, **ए स्टडी ऑफ आर्गनाइजेशनल क्लाइमेट एण्ड टीचर मोरेल इन कालेजेज ऑफ एजुकेशन इन गुजरात** पी० एच० डी० थिसिस इन एजुकेशन, एम० एस० युनिवर्सिटी, 1975.

मुबाई गिरजा एवम् मोतीलाल शर्मा "आर्गनाइजेशनल क्लाइमेट ऑफ ट्राइबल स्कूल्स ऑफ साउथ गुजरात . एन एक्स-प्लोरेटरी स्टडी" **बुलेटिन ऑफ कल्चरल रिसर्च इन्स्टीट्यूट**, 10 3-4, 1974.

रस्तोगी, आर० पी०, **स्कूल क्लाइमेट, साइकॉलाजिकल हेल्थ एण्ड क्लास रूम फंकशनिंग ऑफ स्टुडेन्ट्स इन रिलेशन टु देयर सैटिसफेक्शन** विद स्कूल पी० एच० डी० थिसिस इन एजुकेशन, कानपुर युनिवर्सिटी, 1983.

शर्मा, मोतीलाल, **एन इन्वेस्टीगेशन इन टु आर्गनाइजेशनल क्लाइमेट ऑफ सेकेन्डरी स्कूल्स ऑफ राजस्थान** पी० एच० डी० थिसिस इन एजुकेशन, एम० एस० युनिवर्सिटी, 1973.

स्किनर मी० ई०, **एजुकेशनल साइकॉलाजी** न्यू देहली, प्रेन्टिस हाल, 1970, 266.

श्रीवास्तवा, एस० के०, "ए कम्परेटिव स्टडी ऑफ आर्गनाइजेशनल क्लाइमेट इन गवर्नमेण्ट डिपार्टमेण्ट एण्ड बैंक", **पर्सपेक्टिव इन साइकॉलाजिकल रिसर्च**, 9 : 1, 1986, 50-52

व्यक्ति अध्ययन : केन्द्रीय विद्यालयों में समस्यात्मक छात्रों की शिक्षा का एक सशक्त एवं प्रभावी साधन

डा० वी० के० गौतम

प्राचार्य
नवोदय विद्यालय, राजगिरि
नालन्दा (बिहार)

वी० सी० पचौरी

केन्द्रीय विद्यालय, आई० आई० टी०
कानपुर

छात्रों के व्यवहार का आकलन करने हेतु व्यक्ति-अध्ययन पद्धति एक सशक्त विधि है। इस विधि का प्रयोग केन्द्रीय विद्यालय, आई० आई० टी०, कानपुर के उन 10 छात्रो के समस्यात्मक व्यवहार के कारणों का पता लगाने के लिए किया गया जिनकी बुद्धि-उपलब्धि (I. Q.) सामान्य से अधिक थी पर उनकी शैक्षिक उपलब्धि इकाई एव अर्ध-वार्षिक परीक्षाओं में सतोषपूर्ण न थी। शोधकर्त्ताओ द्वारा इस अध्ययन हेतु स्वनिर्मित व्यक्ति-अध्ययन आलेख, छात्रो का साक्षात्कार, अभिभावको के साथ सम्पर्क, छात्रो द्वारा स्व-विवरण आदि साधनो का प्रयोग किया गया। इन समस्यात्मक छात्रों के बारे मे सम्पूर्ण सूचना प्राप्त करने के पश्चात् एक विशेष कार्यक्रम बनाया गया जिसमे कि प्रतिकारक शिक्षण के साथ-साथ छात्रों को खेल-कूद, नाटकों, स्काउटिंग आदि मे भाग लेना आवश्यक था।

छात्रो के समस्यात्मक व्यवहार से सम्बन्धित कुछ गतिविधिया निम्नलिखित थी—

(क) कक्षाओ से भाग जाना

(ख) हठीलापन

(ग) चोरी करना

(घ) शिक्षकों के साथ दुर्व्यवहार

(ङ) गृह-कार्य पूरा न करना

(च) दूसरे छात्रो के साथ झगड़ा करना

(छ) विद्यालय समय से न आना

(ज) प्रात: कालीन सभा मे अनुपस्थित रहना।

व्यक्ति अध्ययन विधि में हम उन कारकों पर अपना ध्यान केन्द्रित कर सकते हैं जो छात्र के असंतुलित व्यवहार के लिए उत्तरदायी है। छात्र के व्यक्तित्व के सम्पूर्ण विकास हेतु इन कारकों का निदान एवं नियत्रण आवश्यक है।

प्रस्तावना

मनोवैज्ञानिको के अनुसार व्यक्ति अध्ययन पद्धति को यदि तार्किक ढंग से प्रयुक्त किया जाए तो समस्यात्मक छात्रों के बारे मे सही जानकारी होने पर उनके लिए विशेष शैक्षणिक व्यवस्थाएं की जा सकती है। चूंकि इस पद्धति मे शोधकर्त्ता अपने अनुभवों के आधार पर निष्कर्ष निकालता है, अत: यह आवश्यक नहीं कि विभिन्न शोधकर्त्ताओ के निष्कर्ष निश्चित रूप से एक जैसे हो। फिर भी इस विधि की महत्ता को नकारा नही जा सकता है।

व्यवहार के आधार पर समस्यात्मक छात्रों की पहचान हेतु निम्न पद महत्वपूर्ण हैं—

1 **व्यक्ति वृत्तान्त**—छात्र के बारे में रिपोर्ट एक तरह से कहानी से कम नहीं। पर इस रिपोर्ट को सिर्फ

कहानी की तरह से लिखना या समझना एक गलत धारणा है। वास्तव मे व्यक्ति वृत्तान्त एक तस्वीर की भाति स्पष्ट एव सूचनात्मक होना चाहिए जिससे कि छात्र के व्यवहार को स्पष्ट रूप से समझा जा सके और उनमे अपेक्षित सुधार किया जा सके। (ओलेन्डिक एव सर्नी 1981)।

2 **व्यक्ति के बारे में परिचर्चा**—परिचर्चा निश्चित और विशिष्ट होनी चाहिए। परिचर्चा का वातावरण अनौपचारिक एव स्वतन्त्र होना चाहिए।

3. **विश्लेषण**

(क) यह वास्तविक होना चाहिए।

(ख) यह समग्र होना चाहिए।

(ग) यह लचीला होना चाहिए।

व्यक्ति अध्ययन पद्धति की महत्ता

छात्रो के असतुलित व्यवहारो के विश्लेषण एव उपचार के हेतु व्यक्ति अध्ययन पद्धति एक आवश्यकता है। यह विधि समस्याओ के निदान एवं उनके वर्गीकरण को आधार प्रदान करती है तथा उन प्रभावी कारको को पहचानने और चुनने में मदद करती है जहां कि हस्तक्षेप की आवश्यकता होती है। इसके अलावा यह विधि उन कार्यक्रमो के निर्धारण मे भी सहायता देती है जो कि छात्रो के असतुलित व्यवहार के सुधार में अपेक्षित हैं। छात्र के व्यवहार का आकलन इसलिए भी महत्वपूर्ण है क्योंकि इससे उन संकल्पनाओ या साधनो के सुधार मे सहायता मिलती है जिनके आधार पर हम किसी भी छात्र के व्यवहार को असतुलित मानकर उसके निदान की व्यवस्था करते हैं। प्रक्षेपी एव मनोस्नायविक विधियो की तरह जो छात्र के मनोवैज्ञानिक आकलन हेतु प्रयुक्त की जाती है, व्यवहार आकलन भी उन विधियों या संकल्पनाओं का समुच्चय है जो छात्र के व्यवहार के अध्ययन के लिए प्रयुक्त की जाती है (बन्डुरा 1969, कन्फर एव फिलिप्स 1970)। (व्यक्ति अध्ययन विधि मे हम उन कारकों पर अपना ध्यान केन्द्रित कर सकते हैं जो छात्र के असंतुलित व्यवहार के लिए उत्तरदायी हैं। छात्र के व्यक्तित्व के सम्पूर्ण विकास हेतु इन कारकों का निदान एवं नियंत्रण आवश्यक है।)

अध्ययन के उद्देश्य

1 समस्यात्मक व्यवहार के कारणों को सुनिश्चित करना।

2. समस्यात्मक छात्रो की अभिवृत्तियो मे गुणात्मक परिवर्तन लाने के लिए एक समग्र कार्यक्रम तैयार करना।

कार्यान्वयन के पद

प्रथम पद

समस्यात्मक छात्रो की पहचान उनके असामान्य व्यवहार एवं इकाई और अर्द्धवार्षिक परीक्षाओ मे प्राप्त अको के आधार पर की गई। छात्रों मे पाए गए कुछ समस्यात्मक व्यवहार निम्नलिखित थे—

1. कक्षाओ से भाग जाना
2. गृह कार्य पूरा न करना
3. आज्ञापालन न करना
4. हठीलापन
5. चोरी
6. दुर्व्यवहार।

द्वितीय पद

शोधकर्ताओं द्वारा निर्मित व्यक्ति अध्ययन आलेख मे छात्र के बारे मे निम्न जानकारिया एकत्र की गई—

1. पहचान सम्बन्धी आकड़े
2. पारिवारिक परिप्रेक्ष
3. मित्र समुदाय
4. शैक्षिक उपलब्धि
5. खेल-कूद एवं व्यासग रुचि
6 पढ़ने की आदतें
7. सवेगात्मक स्थिरता
8. स्वास्थ्य
9. शिक्षकों के साथ सम्बन्ध

10. कक्षा के अन्य छात्रों के साथ सम्बन्ध
11. कक्षा मे उपस्थिति
12. गृह कार्य पूरा करने मे समय पालन
13. दूसरी आदतें।

व्यक्ति अध्ययन आलेख

1. पहचान सम्बन्धी आंकड़े

(क) नाम……………………………………
(ख) जन्म तिथि……………………………
(ग) लिंग……………………………………
(घ) कक्षा……………………………………
(ङ) पता……………………………………

2. पारिवारिक परिप्रेक्ष

व्यक्ति	योग्यता	व्यवसाय	आय
पिता	………	………	………
माता	………	………	………
भाई	………	………	………
बहिन	………	………	………
अन्य	………	………	………

3. मित्र समुदाय

(क) अध्यवसायी (ग) लापरवाह
(ख) कर्त्तव्यनिष्ठ

4. शैक्षिक उपलब्धि

(क) प्राइमरी स्तर पर उपलब्धि………………
(ख) जूनियर स्तर पर उपलब्धि………………
(ग) विगत परीक्षा में उपलब्धि………………
(घ) विगत इकाई परीक्षा में उपलब्धि…………

5 खेलकूद एवं व्यायाम रुचि

(क) खेल जिसमे भाग लिया।
(ख) खेलो मे प्राप्त पुरस्कार—
 (अ) विद्यालय स्तर पर
 (ब) क्षेत्रीय स्तर पर
 (स) राष्ट्रीय स्तर पर।
(ग) स्काउटिंग मे भाग लेना।

6. पढ़ने की आदतें

(अ) निर्धारित पाठ्यक्रम को दुहराने में लगाया गया समय।
(ब) गृह कार्य को पूरा करने मे लगाया गया समय।

7. संवेगात्मक स्थिरता

(अ) गृह के प्रति अभिवृत्ति
(ब) विद्यालय के प्रति अभिवृत्ति
(स) संवेगात्मक अनुकूलन।

8. स्वास्थ्य

(क) शारीरिक (अ) वर्तमान मे (आ) विगत मे

9 शिक्षकों के साथ सम्बन्ध

(क) स्नेहिल (ख) तनावपूर्ण

10. दूसरे छात्रों के साथ सम्बन्ध

(क) स्नेहिल (ख) तनावपूर्ण

11. कक्षा में उपस्थिति

(क) 90 प्रतिशत से ऊपर
(ख) 75 प्रतिशत से 89 प्रतिशत तक
(ग) 75 प्रतिशत से कम

12. गृहकार्य को पूरा करने में समय पालन

(क) ठीक समय पर गृहकार्य पूरा करना

(ख) गृहकार्य समय से पूरा न करना

13. दूसरी आदतें

(क) सिनेमा देखने जाता है।

(ख) लम्बे समय तक टी० वी० देखता है।

(ग) उपन्यास पढता है।

(घ) व्यर्थ घूमने मे समय नष्ट करता है।

14. अभिभावकों का अध्यापकों के साथ सम्पर्क

(क) कभी नही

(ख) कभी-कभी

(ग) नियमित रूप से

तृतीय पद

स्व-आलेख—उपर्युक्त सूचनाओं के अतिरिक्त छात्र द्वारा स्वलिखित आलेख से उसकी अनुभूतियो, अभिवृत्तियो और व्यवहारों के बारे में जानकारी ली गई। यद्यपि इस पद्धति की अपनी सीमाएं हैं, पर कभी-कभी यह आलेख महत्वपूर्ण सूचना देते हैं। छात्रों को अपने बारे में रिपोर्ट लिखने को कहा गया और उन परिस्थितियों और भयो के बारे मे जानकारी ली गई जिनके कारण उनका व्यवहार असंतुलित हो जाता है।

चतुर्थ पद

(क) छात्रों के साथ सम्पर्क—छात्रो को विश्वास में लेने के लिए उनसे समय-समय पर सम्पर्क किया गया। यह ध्यान रखा गया कि छात्र अपनी समस्याओं के बारे मे निस्संकोच जानकारी दे सकें। इसके अलावा छात्रो के व्यवहार का अवलोकन किया जाता रहा।

(ख) छात्रों के अभिभावकों के साथ सम्पर्क—अभिभावकों को विश्वास में लेने के लिए अध्ययन के दौरान उनसे चार बार सम्पर्क किया गया और उनसे उनके बच्चों के बारे मे जानकारी ली गई।

(ग) साक्षात्कार—जिन छात्रो की समस्याए गम्भीर थी उनके साक्षात्कार लिए गए और मित्रतापूर्ण वातावरण मे उनकी समस्याओं के बारे मे सूचना ली गई।

छात्रों के समस्यात्मक व्यवहार के निम्न कारणो का पता लगा—

(क) अभिभावकों द्वारा अपने बच्चो का समुचित ध्यान न रखना।

(ख) अभिभावकों द्वारा विद्यालय आने मे रुचि प्रदर्शित न करना।

(ग) शिक्षको द्वारा पाठ को रोचक न बना पाना।

(घ) घर का दूषित वातावरण।

(ङ) तलाकशुदा परिवार।

(च) धनी अभिभावकों द्वारा अपने बच्चों को बहुत अधिक जेब-खर्च देना।

(छ) शिक्षकों एवं छात्रो के बीच तारतम्यता का अभाव।

(ज) माता-पिता का अपने बच्चों के प्रति अत्यधिक स्नेह।

(झ) घर के पास का दूषित वातावरण।

(ञ) छात्र की असामाजिक तत्वो के साथ मित्रता।

(ट) छात्र द्वारा विद्यालय कार्यक्रमों में भाग न लेना।

उपर्युक्त कारणों को ध्यान मे रखते हुए इन छात्रो के लिए विशेष प्रतिकारक कार्यक्रम बनाया गया जिसकी निम्नलिखित विशेषताएं थीं—

(क) सप्ताह मे दो बार छात्रों के साथ सम्पर्क।

(ख) पाठ को पढ़ाने में छात्रों की भागीदारी।

(ग) छात्रों की क्षमता के अनुसार पढ़ाने की गति।

(घ) प्रातः कालीन सभा में अनिवार्यतः भाग लेना।

(च) विद्यालय के सास्कृतिक एव अन्य कार्यक्रमों मे भाग लेना।

(छ) छात्रों की पाक्षिक परीक्षा लेना एव परिणाम से अभिभावकों को यथाशीघ्र सूचित करना।

कार्यक्रम की सफलता का आकलन

कार्यक्रम को प्रारम्भ करने से पहले छात्रो की एक परीक्षा ली गई जिसमे सभी विषयों से सम्बन्धित प्रश्न थे। कार्यक्रम की समाप्ति पर एक समतुल्य परीक्षा दी गई। दोनो परीक्षाओं से सम्बन्धित आंकड़े निम्न प्रकार हैं—

		पूर्व परीक्षा	अन्तिम परीक्षा
मध्यमान (M)	=	29.3	53.2
प्रमापी विचलन (σ)	=	7.5	5.7
N	=	10	
σM_1	=	2.3	$\sigma M_2 = 1.8$
σD	=	2.92	

क्रान्तिक अनुपात (C.R.) = 8.00

चूंकि क्रान्तिक अनुपात का मान 8 है अत: दोनो मध्यमानो के बीच अन्तर सार्थक है। अत: यह प्रतिकारक कार्यक्रम की सफलता की पुष्टी करता है।

परिणाम एवं सुझाव

1. विद्यालय का वातावरण ऐसा होना चाहिए कि छात्र स्वयं को उपेक्षित अनुभव न कर सके।
2. प्रत्येक छात्र को प्रात: कालीन सभा मे भाग लेना चाहिए।
3. समस्यात्मक छात्रों की ओर व्यक्तिगत रूप से ध्यान दिया जाना चाहिए।
4. विद्यालय में अनियमित रूप से आने वाले छात्रो पर कडी नजर रखनी चाहिए और इस आदत को सुधारने हेतु ठोस उपाय किए जाने चाहिए।
5. अभिभावको को यथाशीघ्र छात्रो के समस्यात्मक व्यवहारों की जानकारी देनी चाहिए एवं इन समस्याओं को दूर करने के लिए उनका सहयोग लिया जाना चाहिए।
6. गृह कार्य को नियमित रूप से जांचा जाना चाहिए।
7. छात्रो को खेलकूद एवं सांस्कृतिक कार्यक्रमो मे भाग लेने के लिए प्रोत्साहित किया जाना चाहिए।

संदर्भ

आर्थर, बर्टन (एडीटर) केस हिस्टरीज इन क्लीनिकल एण्ड एबनार्मल साइकोलोजी, हार्पर एण्ड ब्रदर्स, न्यूयार्क 1947.

बन्डुरा, ए०, एडम्स, एन० ई० एण्ड बेयर जे० "काग्नीटिव प्रोसेसेज मीडिएटिंग बिहेवियरल चेंज", जनरल आफ पर्सनेलटी एण्ड सोशल साइकोलोजी, 35 125-129, 1970.

पाल, पाइगर्स, केस मेथड इन ह्यूमेन रिलेशन्स, मेक ग्रा हिल बुक कम्पनी, न्यूयार्क 1961.

दूरस्थ शिक्षा में अध्ययनरत शिक्षार्थियों की क्रियाओं का अध्ययन

आर० पी० पाठक

75, पी० जी० होस्टल
एन० सी० ई० आर० टी० कैम्पस
नई दिल्ली 110016

दूरस्थ शिक्षा, शिक्षा का एक नवीन आयाम है। इसमे शिक्षा की नवीन एवं वैज्ञानिक विधिया अपनाई जाती हैं और नियमित शिक्षण की बाध्यता को समाप्त कर दिया जाता है। शिक्षार्थी पर ही सब कुछ निर्भर होता है। इस तरह दूरस्थ शिक्षा ने परम्परागत शिक्षा की बहुत-सी कमियो को सुधारने का प्रयास किया है।

दूरस्थ शिक्षा की समस्याएं

शिक्षा चाहे औपचारिक हो या अनौपचारिक, इस मे कुछ-न-कुछ समस्याए निहित हैं। दूरस्थ शिक्षा भी इन समस्याओं से अछूती नही। दूरस्थ शिक्षा की समस्याओं के संदर्भ मे अनेक मनोवैज्ञानिकों और शिक्षा शास्त्रियों ने विभिन्न प्रयोग एवं सर्वेक्षण किए हैं जिनमे टालमैन तथा हिगर्ड का नाम विशेष उल्लेखनीय है।

समस्याओं का वर्गीकरण

दूरस्थ शिक्षा मे अध्ययनरत शिक्षार्थियो की समस्याओं को निम्नलिखित वर्गीकरण के अन्तर्गत रखा जा सकता है।

1. शैक्षिक समस्याए
2. आर्थिक समस्याएं
3. प्रशासनिक समस्याए
4. सामाजिक समस्याए

1. शैक्षिक समस्याएं—दूरस्थ शिक्षा में शैक्षिक समस्याओ से तात्पर्य शिक्षा के अन्तर्गत आने वाली सभी समस्याओ से है, जैसे शिक्षण सामग्री का अभाव, पाठ्यक्रम का विस्तृत होना, भाषा की कठिनाई इत्यादि। ये सभी समस्याए शिक्षक, विद्यार्थी और विद्यालय से सबधित है।

2. आर्थिक समस्याएं—इस प्रकार की समस्याओ मे जैसे शिक्षण सामग्री का खर्चीला होना, अधिक शुल्क का होना, नियोजित कार्य के मूल्यांकन कराने हेतु अत्यधिक खर्च दहन करना।

आंकडों का विस्तृत विवेचन करने पर यही ज्ञात होता है कि दूरस्थ शिक्षार्थियों (छात्र-छात्राओ) के सामने अध्ययन केंद्र का दूर होना, भाषा की कठिनाई और समूह वार्तालाप का अभाव, प्रमुख समस्याएं है।

---

3. प्रशासनिक समस्याएं—इसके अन्तर्गत अध्ययन केद्र का दूर होना, प्रत्युत्तर देने में विलम्ब होना, सत्र का नियमित न होना, सपर्क कार्यक्रमो मे समुचित समय का अभाव, इत्यादि।

4. सामाजिक समस्याएं—ये समस्याएं समाज से संबधित होती हैं, जैसे समूह वार्तालाप का अभाव, मानवीय संबधो का अभाव, सभी आयुवर्ग के लोगो के विचारों मे विभिन्नता, गृहणियो द्वारा सपर्क कार्यक्रमों मे सम्मिलित न होना, इत्यादि।

इस प्रकार दूरस्थ शिक्षार्थी की समस्याओं को जब हम चार वर्गों में विभाजित करते है तो अनेक प्रकार की समस्याएं दृष्टिगत होती हैं।

समस्याओं को प्रभावित करने वाले कारक

दूरस्थ शिक्षार्थी की समस्याएं निम्नलिखित कारको से प्रभावित होती हैं :

1 मूल प्रवृत्तिया

2. परिवार

3 समाज

4 अध्ययन केंद्र

5. अन्य (धार्मिक, आर्थिक, नैतिक, भौगोलिक स्थिति)

1. मूल प्रवृत्तियां—मूल प्रवृत्तिया दूरस्थ शिक्षार्थी के जीवन का आधार हैं। इनके उचित या अनुचित विकास पर ही शिक्षार्थी की समस्याओ का विकास निर्भर करता है और यही पर समस्याओं का उद्भव होता है।

2. परिवार—परिवार की आर्थिक, धार्मिक तथा सामाजिक प्रवृत्तियो का प्रभाव प्रत्यक्ष एव अप्रत्यक्ष रूप से शिक्षार्थी पर पडता है। ये प्रवृत्तिया ही आगे चलकर समस्याओं से सबंधित हो जाती है।

3 समाज—समाज का प्रभाव शिक्षार्थी पर अनेक प्रकार से पड़ता है। समाज के आदर्शों, मूल्यों तथा मान्यताओं मे यदि कही से कोई कमी आती है तो वही से समस्याओ का उद्भव प्रारम्भ हो जाता है।

4. अध्ययन केंद्र—दूरस्थ शिक्षार्थी पर अध्ययन केंद्रो का भी प्रभाव पडता है। यदि अध्ययन केंद्र दूर हुआ और सामाजिक क्रियाकलापो की सुविधाओं को उपलब्ध नही करा पा रहा है तो यह ही अध्ययन केंद्र शिक्षार्थी के लिए समस्या बन जाता है। उनका उचित ढंग से मार्गदर्शन न होने के कारण शिक्षार्थी यहा पर आना ही बन्द कर देते हैं।

5. अन्य कारक—सामाजिक, आर्थिक, धार्मिक, नैतिक तथा भौगोलिक घटक समय-समय पर शिक्षार्थी को प्रभावित करते रहते हैं और बाद में चलकर ये ही समस्याओं के साथ जुड़ भी जाते हैं और अनेक तरह की समस्याओ का उद्भव हो जाता है।

दूरस्थ शिक्षा के विकास के लिए यह अति आवश्यक है कि इसके मार्ग मे आने वाली समस्याओ को दूर किया जाए। दूरस्थ शिक्षार्थी बहुत ही आशाओ के साथ दूरस्थ शिक्षा मे प्रवेश लेता है। लेकिन जब अनेक तरह की समस्याए, जो विशेष रूप से उसी से सबधित होती है, आने लगती है तो उसका मनोबल टूट जाता है और वह अपना अध्ययन सुचारु रूप से नही कर पाता।

यह नवीन शिक्षण व्यवस्था औपचारिक, अनौपचारिक तथा पत्राचार से पूर्णतया भिन्न है। अतः अध्ययन के दौरान यदि दूरस्थ शिक्षार्थी की समस्याओं को कुछ हद तक दूर कर दिया जाए तो शिक्षार्थी के लिए अध्ययन करना आसान एव सरल हो जाएगा।

अध्ययन का उद्देश्य

इस अध्ययन के निम्नलिखित उद्देश्य हैं

1 दूरस्थ शिक्षार्थी की शैक्षिक समस्याओ का अध्ययन करना।

2 दूरस्थ शिक्षार्थी की सामाजिक समस्याओं का अध्ययन करना।

3. दूरस्थ शिक्षार्थी की आर्थिक समस्याओ का अध्ययन करना।

4. दूरस्थ शिक्षार्थी की प्रशासनिक समस्याओ का अध्ययन करना।

सीमा एवं विस्तार

प्रस्तुत शोध पत्र को कुछ सीमाओ के अन्दर पूर्ण करना पड़ा। दूरस्थ शिक्षार्थियो की समस्याओ से संबधित प्रश्नावली को इंदिरा गाधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय दिल्ली मे पजीकृत शिक्षार्थियो के प्रतिदर्श पर ही प्रयोग किया गया है।

कार्यविधि

प्रस्तुत शोध पत्र में प्रश्नावली का निर्माण दूरस्थ शिक्षार्थी की समस्याओं पर आधारित किया गया है। इस कार्य हेतु 50 दूरस्थ शिक्षार्थियो (25 पुरुषो और 25 महिलाओ) का प्रतिदर्श लिया गया है। प्रश्नावली का निर्माण करते समय इस बात का ध्यान रखा गया कि प्रश्नावली मे सभी प्रकार की समस्याएं जो दूरस्थ शिक्षा-

थियों से सबधित हो, इसमें सम्मिलित हो। इस प्रकार प्रश्नावली मे कुल 29 समस्याओ का ही चयन किया गया। इसके साथ ही प्रश्नावली मे वरीयता से 1 से 5 अंक तक अकित करने के लिए दूरस्थ शिक्षार्थियों को निर्देश दिया गया। इसके बाद प्रश्नावली का वितरण प्रतिदर्श पर किया गया और आकडो का सकलन किया गया।

के रूप मे प्राप्त अंकों को अर्थपूर्ण बनाने के लिए अकण (टेली) का कार्य किया गया। स्वीकारात्मक एव नकारात्मक स्कोर प्राप्त होने के उपरान्त इन्हें अर्थपूर्ण बनाने के लिए साख्यिकीय विधि का प्रयोग किया गया। तत्पश्चात् आवृत्तियों का योग करके उसके पांचो अक (1, 2, 3, 4, 5) मे क्रमश. 5, 4, 3, 2, 1 गुणा करके

क्रम सं०	विश्वविद्यालय	छात्रों की संख्या	छात्राओं की संख्या	योग
1.	इदिरा गांधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय नई दिल्ली	25	25	50

प्रश्नावली का वितरण

समस्याओ से सबधित प्रश्नावली को छात्रो तथा छात्राओं को भरने के लिए दिया गया। उन्हें प्रश्नावली मे दिए गए निर्देशों को समझने तथा प्रत्येक समस्या को पढ़ कर उनकी पाच समस्याओं पर 1 से 5 अक तक अकित करने को कहा गया। छात्र तथा छात्राओं के द्वारा दिए गए अंको के आधार पर गणना कार्य किया गया। वितरण के उपरात यह देखा गया कि सभी, छात्र-छात्राओं द्वारा प्रश्नावली को पूरा कर लिया गया कि नहीं, तत्पश्चात् प्रदत्तो का संकलन किया गया। कच्चे आकड़ो (रा स्कोर) स्कोर ज्ञात किया गया। इस प्रकार सबसे अधिक प्राप्ताक को वरीयतानुसार प्रथम स्थान पर रखकर दूरस्थ शिक्षार्थियों की प्रमुख पांच समस्याओ को ज्ञात किया गया।

आंकड़ों का विश्लेषण एवं व्याख्या

आंकड़ों का संकलन—दूरस्थ शिक्षार्थियो (छात्रों तथा छात्राओ) द्वारा चयन की गई समस्याओ पर दिए गए अकों का प्राप्ताक ज्ञात किया गया जो निम्नलिखित तालिका में वर्णित है।

तालिका 1

क्रम स०	समस्याएं	छात्रों का प्राप्ताक	छात्राओं का प्राप्तांक
1	2	3	4
1.	क्षेत्रीय भाषा मे पठनीय सामग्री का अभाव	56	16
2.	शिक्षा मे अन्त:क्रिया का अभाव	50	16
3.	नियोजित कार्य का अधिक बोझ	10	18
4.	शैक्षिक संचार की कृत्रिमता	0	0

1	2	3	4
5.	मूल्याकन का सही मापदण्ड न होना	76	18
6.	नवीन जानकारी का अभाव	28	0
7.	पाठ्यक्रम का विस्तृत होना	44	52
8	सम्पर्क कार्यक्रमों मे शिक्षार्थियो की अरुचि	10	0
9	अध्ययन केन्द्रो पर विषय विशेषज्ञों की कमी	52	10
10.	शिक्षण सामग्री का अरुचिकर होना	0	18
11.	भाषा की कठिनाई	62	50
12	विषय-वस्तु मे क्रमबद्धता का अभाव	16	0
13.	सम्पर्क कार्यक्रमो का रुचिकर न होना	26	16
14.	विषय से सम्बन्धित पुस्तको का अभाव	62	26
15.	हिन्दी भाषा की सामग्री के मूल्याकन मे विलम्ब होना	10	0
16.	नकल प्रवृत्ति को बढावा	54	26
17.	शिक्षण सामग्री का बहुत खर्चीला होना	54	60
18.	अत्यधिक शुल्क का होना	68	48
19.	नियोजित कार्य के मूल्याकन कराने हेतु अत्यधिक खर्च वहन करना	48	26
20.	शिक्षण सामग्री का विलम्ब से प्राप्त होना	58	42
21.	अध्ययन केन्द्र का दूर होना	64	52
22.	सम्पर्क कार्यक्रमो मे समुचित समय का अभाव	18	16
23.	नियोजित कार्य, मूल्याकन के बाद समय से प्राप्त न होना	18	42
24.	प्रत्युत्तर देने मे विलम्ब होना	56	20
25.	सत्र का नियमित न होना	32	42
26.	मानवीय सम्बन्धों का अभाव	76	0
27.	समूह वार्तालाप का अभाव	62	96
28.	सभी आयुवर्ग के लोगों के विचारों मे विभिन्नता होने से परेशानी होना	16	18
29.	गृहणियों द्वारा सम्पर्क कार्यक्रमो मे सम्मिलित होने की कठिनाई	56	48

दूरस्थ शिक्षार्थियों (छात्र-छात्राओं) की समस्याओ पर दिए गए प्राप्तांकों को ज्ञात करने के बाद दस उच्चतम प्राप्तांको वाली और दस निम्नतम प्राप्तांको वाली समस्याओ को ज्ञात किया गया जो तालिका स० 2 तथा तालिका सं 3 मे स्पष्ट है ।

तालिका 2

क्रम सं०	उच्चतम प्राप्तांक			
	छात्र		छात्राएं	
	प्राप्तांक	समस्याओं की पदसंख्या	प्राप्तांक	समस्याओं की पदसंख्या
1.	76	5,26	96	27
2.	68	18	60	17
3.	64	21	52	7,21
4.	62	11,14,27	50	11
5.	58	20	48	18,29
6.	58	1,24,29	42	20,23,25
7.	54	16,17	26	14,16,19
8.	52	9	20	24
9.	50	2	13	3,5,28
10.	48	19	16	1,2,13,22

तालिका 3

क्रम सं०	निम्नतम प्राप्तांक			
	छात्र		छात्राएं	
	प्राप्तांक	समस्याओ की पदसंख्या	प्राप्तांक	समस्याओं की पदसंख्या
1.	0	4,10	0	5,6,8,12,15,26
2.	10	2,8,15	10	9
3.	16	12,28	16	1,2,13,22
4.	18	22,23	18	3,5,10,28
5.	26	13	20	24
6.	28	6	26	14,16,19
7.	32	25	42	20,23,25
8.	44	7	48	18,29
9.	48	19	50	11
10.	50	2	52	7,21

आंकड़ों के विश्लेषण एवं प्राप्तांकों के आधार पर छात्र एवं छात्राओं की दस प्रमुख समस्याओं और दस निम्नतम समस्याओं की सूची बनाई गई जो तालिका सं० 4 एवं 5 से स्पष्ट है।

तालिका 4

क्रम सं०	छात्रों की प्रमुख समस्याए	छात्राओं की प्रमुख समस्याएं
1.	(अ) मूल्याकन का सही मापदण्ड न होना (ब) मानवीय सम्बन्धों का अभाव	1. समूह वार्तालाप का अभाव
2.	अत्यधिक शुल्क का होना	2. शिक्षण सामग्री का बहुत खर्चीला होना
3.	अध्ययन केन्द्र का दूर होना	3. (अ) पाठ्यक्रम का विस्तृत होना (ब) अध्ययन केन्द्र का दूर होना
4.	(अ) भाषा की कठिनाई (ब) विषय से सम्बन्धित पुस्तको का अभाव (स) समूह वार्तालाप का अभाव	4. भाषा की कठिनाई
5.	शिक्षण सामग्री का विलम्ब से प्राप्त होना	5. (अ) अत्यधिक शुल्क का होना (ब) गृहणियों द्वारा सम्पर्क कार्यक्रमो मे सम्मिलित होने की कठिनाई
6.	(अ) क्षेत्रीय भाषा मे पठनीय सामग्री का अभाव (ब) प्रत्युत्तर देने मे विलम्ब होना	6. (अ) शिक्षण सामग्री का विलम्ब से प्राप्त होना (ब) नियोजित कार्य मूल्याकन के बाद समय से प्राप्त न होना (स) सत्र का नियमित न होना
7.	(अ) नकल प्रवृत्ति को बढावा (ब) शिक्षण सामग्री का बहुत खर्चीला होना	7. (अ) विषय से सम्बन्धित पुस्तकों का अभाव (ब) नकल प्रवृत्ति को बढावा (स) नियोजित कार्य के मूल्यांकन कराने हेतु अत्यधिक खर्च वहन करना
8.	अध्ययन केन्द्रो पर विषय विशेषज्ञों की कमी	8. प्रत्युत्तर देने मे विलम्ब होना
9.	शिक्षण मे अन्तःक्रिया का अभाव	9. (अ) नियोजित कार्य का अधिक बोझ (ब) मूल्याकन का सही मापदण्ड न होना
10.	नियोजित कार्य के मूल्यांकन कराने हेतु अत्यधिक खर्च वहन करना।	10. सम्पर्क कार्यक्रमों में समुचित समय का अभाव

तालिका 5

क्रम सं०	छात्रों की निम्नतम समस्याएं		छात्राओं की निम्नतम समस्याएं
1	2	1	2
1.	(अ) शैक्षिक संचार की कृत्रिमता (ब) शिक्षण सामग्री अरुचिकर होना	1	(अ) शैक्षिक सचार की कृत्रिमता (ब) नवीन जानकारी का अभाव (स) सम्पर्क कार्यक्रमों मे शिक्षार्थी की अरुचि (द) विषय वस्तु मे क्रमबद्धता का अभाव (ध) हिन्दी भाषा की सामग्री के मूल्याकन मे विलम्ब होना
2.	(अ) नियोजित कार्य का अधिक बोझ (ब) सम्पर्क कार्यक्रमो मे शिक्षार्थियों की अरुचि (स) हिन्दी भाषा की सामग्री के मूल्याकन मे विलम्ब होना	2.	अध्ययन केन्द्रों पर विषय विशेषज्ञो की कमी
3.	(अ) विषय वस्तु मे क्रमबद्धता का अभाव (ब) सभी आयु वर्ग के लोगों के विचारो में विभिन्नता होने से परेशानी होना	3.	(अ) क्षेत्रीय भाषा मे पठनीय सामग्री का अभाव (ब) शिक्षण में अन्तःक्रिया का अभाव (स) सम्पर्क कार्यक्रमो का रुचिकर न होना (द) सम्पर्क कार्यक्रमों में समुचित समय का अभाव
4.	(अ) सम्पर्क कार्यक्रमों मे समुचित समय का अभाव (ब) नियोजित कार्य मूल्यांकन के बाद समय से प्राप्त न होना	4.	(अ) नियोजित कार्य का अधिक बोझ (ब) मूल्यांकन का सही मापदण्ड न होना (स) शिक्षण सामग्री का अरुचिकर होना (द) सभी आय वर्ग के लोगों के विचारों में विभिन्नता होने से परेशानी होना
5.	सम्पर्क कार्यक्रमों का रुचिकर न होना	5.	प्रत्युत्तर देने मे विलम्ब होना
6.	नवीन जानकारी का अभाव	6	(अ) विषय से सम्बन्धित पुस्तकों का अभाव (ब) नकल प्रवृत्ति को बढ़ावा (स) नियोजित कार्य के मूल्यांकन हेतु अत्यधिक खर्च वहन करना

1	2	1	2
7.	सत्र का नियमित न होना	7	(अ) शिक्षण सामग्री का विलम्ब से प्राप्त होना (ब) नियोजित कार्य मूल्यांकन के बाद समय से प्राप्त न होना (स) सत्र का नियमित न होना
8	पाठ्यक्रम का विस्तृत होना	8.	(अ) अत्यधिक शुल्क का होना (ब) गृहणियो द्वारा सम्पर्क कार्यक्रमों मे सम्मिलित होने की कठिनाई
9	नियोजित कार्य के मूल्याकन हेतु अत्यधिक खर्च वहन करना	9.	भाषा की कठिनाई
10	शिक्षण मे अन्तःक्रिया का अभाव	10.	(अ) पाठ्यक्रम का विस्तृत होना (ब) अध्ययन केन्द्र का दूर होना

इन आकड़ो के आधार पर वरीयता क्रम मे दूरस्थ शिक्षार्थियों की पाच प्रमुख समस्याओ को ज्ञात किया गया जो तालिका सं० 6 मे स्पष्ट है।

तालिका 6

क्रम सं०	छात्र	छात्राएं
1.	(अ) मूल्याकन का सही मापदण्ड न होना (ब) मानवीय सम्बन्धों का अभाव	समूह वार्तालाप का अभाव
2.	अत्यधिक शुल्क का होना	शिक्षण सामग्री का खर्चीला होना
3.	अध्ययन केन्द्र का दूर होना	(अ) पाठ्यक्रम का विस्तृत होना (ब) अध्ययन केन्द्र का दूर होना
4.	(अ) भाषा की कठिनाई (ब) विषय से सम्बन्धित पुस्तकों का अभाव (स) समूह वार्तालाप का अभाव	भाषा की कठिनाई
5.	शिक्षण सामग्री का विलम्ब से प्राप्त होना	(अ) सम्पर्क कार्यक्रमों मे समुचित समय का अभाव (ब) गृहणियो द्वारा सम्पर्क कार्यक्रमों में सम्मिलित होने की कठिनाई।

तालिका सं० 6 के आधार पर यह निष्कर्ष निकलता है कि दूरस्थ शिक्षा में अध्ययनरत छात्र और छात्राओ के सामने तीन प्रकार की समस्याए समान रूप से आती है। ये समस्याएं है।

1. अध्ययन केंद्र का दूर होना
2. भाषा की कठिनाई
3 समूह वार्तालाप का अभाव

परिणामो पर दृष्टिपात करने से यह स्पष्ट सकेत मिलता है कि दूरस्थ शिक्षा मे अध्ययनरत छात्र, छात्राओ की अपेक्षा मूल्याकन के सही मापदड के न होने को सबसे प्रमुख समस्या मानते है। दूरस्थ शिक्षण मे अध्ययनरत शिक्षार्थी (छात्र) बहुत ही मनोयोग के साथ पाठ्य सामग्री का अध्ययन करता है। और अपने अध्ययन के आधार पर वह अच्छा ग्रेड पाने हेतु लालायित भी रहता है। लेकिन नियोजित कार्य और परीक्षा के मूल्यांकन का मापदंड ठीक न होने के कारण उसकी सारी आशाए तिरोहित हो जाती हैं। वही दूसरी ओर छात्राएं समूह वार्तालाप के अभाव को सबसे प्रमुख समस्या मानती है।

नारी सृष्टि की अनुपम रचना है। वह स्वय मे अनेक रूपों को धारण किए हुए है। उसकी तुलना सृष्टि में किसी भी वस्तु से नही की जा सकती। वह सब मे सर्वोपरि है। लेकिन चुप रहना (मौन धारण) उसकी विवशता है। इसीलिए दूरस्थ शिक्षा मे सामूहिक वार्तालाप का अभाव उनके समक्ष सबसे प्रमुख समस्या के रूप मे आती है।

मनुष्य एक सामाजिक प्राणी है। समाज मे रहने के लिए उसे समाज के अनेक उपादानों से सबध स्थापित करना पड़ता है। इन्ही सबधों के तानेबानो के बीच मानवीय संबंध भी आते हैं। दूरस्थ विद्यार्थी भी समाज मे रहता है। लेकिन जब वह मुक्त विश्वविद्यालय में प्रवेश लेता है तो यहा पर मानवीय संबंधों का अभाव पाता है।

दूरस्थ शिक्षा मे शुल्क की मात्रा अधिक है छात्र और छात्राओ दोनो ने इसे एक प्रमुख समस्या स्वीकार किया है। जहा छात्र फीस की अधिकता को प्रमुख समस्या मानते हैं वहां पर छात्राए शिक्षण सामग्री का खर्चीला होना एक प्रमुख समस्या स्वीकार करती है।

दूरस्थ शिक्षा एक नवीन विद्या है। मुक्त विश्वविद्यालय ने देश के कोने-कोने मे अध्ययन केन्द्रो को खोला है और निकट भविष्य मे और भी केन्द्रो को खोलने की योजना बन चुकी है। लेकिन दूरस्थ शिक्षार्थी के सम्मुख अध्ययन केन्द्रों का दूर होना एक प्रमुख समस्या है। बहुत से शिक्षार्थी अध्ययन केन्द्रो के दूर होने के कारण सम्पर्क कार्यक्रमो मे सम्मिलित नही हो पाते। अत: अध्ययन केन्द्रो का दूर होना भी विद्यार्थियों के सम्मुख एक समस्या है। लेकिन दूसरी ओर छात्राओं ने पाठ्यक्रम का विस्तृत होना और अध्ययन केन्द्रों का दूर होना दोनो ही समस्याओ को तीसरे स्थान पर स्वीकार किया है।

दूरस्थ शिक्षा मे छात्र, भाषा की कठिनाई, विषय से संबधित पुस्तको का अभाव और समूह वार्तालाप के अभाव की समस्याओ को चौथे स्थान पर स्वीकार करते है, जबकि दूसरी ओर छात्राओ ने केवल भाषा की कठिनाई को ही स्वीकार किया है।

दूरस्थ शिक्षण व्यवस्था पूर्णतया शिक्षार्थी पर ही अवलंबित होती है। विश्वविद्यालय से समय पर पाठ्य सामग्रियों का बडल डाक द्वारा शिक्षार्थियों के पते पर भेजा जाता है। कभी-कभी सचार व्यवस्था के ठीक न होने से या अन्य किसी कारण से छात्र शिक्षण सामग्री को विलम्ब से प्राप्त करता है, तो वह परेशान हो जाता है। परेशानी का कारण यह होता है कि समय पर नियोजित कार्य पूर्ण नही कर पाता। इसलिए छात्र शिक्षण सामग्री को विलम्ब से प्राप्त होने की समस्या को पांचवे स्थान पर स्वीकार करता है। दूसरी ओर छात्राए सपर्क कार्यक्रमो के समुचि त समय के अभाव और गृहणियो द्वारा संपर्क कार्यक्रमो मे सम्मिलित होने की कठिनाई को एक प्रमुख समस्या स्वीकार करती हैं।

आंकड़ो का विस्तृत विवेचन करने पर यही ज्ञात होता है कि दूरस्थ शिक्षार्थियो (छात्र-छात्राओ) के सामने अध्ययन केन्द्र का दूर होना, भाषा की कठिनाई और समूह वार्तालाप का अभाव, प्रमुख समस्याए हैं।

निष्कर्ष एवं सुझाव

दूरस्थ शिक्षा में अध्ययनरत छात्र और छात्राओं की समस्याओ पर विहगम दृष्टिपात करने से इस बात का

सकेत मिलता है कि दूरस्थ शिक्षा के पाठ्यक्रम मे मूल्याकन का सही मापदड न होना और मानवीय सम्बन्धो का अभाव बडी समस्याएं हैं। ये दोनो समस्याए शिक्षार्थी का मनोबल तोड देती हैं।

अत: मुक्त विश्वविद्यालय के शैक्षिक एव मूल्याकन विभाग को चाहिए कि वे नियोजित कार्यों के मूल्यांकन के मापदड मे सुधार करे। मानवीय सम्बन्धों के सुधार हेतु कुछ ऐसी गोष्ठियो का आयोजन करे जिनमें सभी लोग समान रूप से मिले-जुले और आपस मे भाई-चारा बढ सके।

छात्राओ के सामने समूह वार्तालाप का अभाव एक प्रमुख समस्या आती है। अत: इसके लिए विश्वविद्यालय समय-समय पर ऐसे कार्यक्रमो का आयोजन करे जिनमे छात्राओं को समूह में वार्तालाप करने का अवसर मिल सके। दूरस्थ शिक्षार्थियो ने अधिक शुल्क देने को भी एक समस्या माना है। औपचारिक शिक्षण व्यवस्था मे शुल्क माफ करने अथवा अर्द्धशुल्क का प्रावधान रखा जाता है। यदि इंदिरा गाधी राष्ट्रीय मुक्त विश्वविद्यालय इन गुणों को अपना सके तो अच्छी बात होगी। या शिक्षार्थियो के प्रवेश के समय उनके आर्थिक विवरण, आय के स्रोत, वार्षिक आमदनी के बारे मे जानकारी प्राप्त कर उसी के आधार पर छूट दी जा सकती है। इस तरह के कई प्रावधान हैं जिनके तहत शुल्क कम किया जा सकता है। छात्राएं भी शिक्षण शुल्क का खर्चीला होना स्वीकार करती हैं। अत: इस समस्या को भी कुछ हद तक दूर किया जाए तो अच्छा होगा। अध्ययन केन्द्र का दूर होना दूरस्थ शिक्षार्थियों के सामने एक प्रमुख समस्या आती है। वह आज जिस परिवेश मे जीवन यापन कर रहा है, उसमे समय का अभाव है। यदि अध्ययन केन्द्र पास मे हो तो उसे सपर्क कार्यक्रमों में सम्मिलित होने मे आसानी होगी। इसलिए मुक्त विश्वविद्यालय को चाहिए कि वह अधिक सख्या मे अध्ययन केन्द्र खोले। अध्ययन केन्द्रों, शाखाओ की संख्या मे वृद्धि करे जिससे यह समस्या दूर हो सके। छात्राएं भी अध्ययन केन्द्र के दूर होने को एक प्रमुख समस्या के रूप मे स्वीकार करती हैं। गृहणियों और छोटे बच्चो वाली माताओं को दूर से आकर अध्ययन केन्द्र के कार्यक्रमों में सम्मिलित होना बहुत मुश्किल होता है।

दूरस्थ शिक्षार्थी के रूप मे छात्राएं दूरस्थ शिक्षा के पाठ्यक्रम को विस्तृत होने को भी एक समस्या मानती हैं। अत: इसके लिए दूरस्थ शिक्षा के पाठ्यक्रम को विस्तृत न बनाकर संक्षिप्त किया जाए।

दूरस्थ छात्रों के सामने भाषा की कठिनाई और विषय से सम्बन्धित पुस्तको का अभाव भी एक प्रमुख समस्या है। अत: इसके लिए पाठ्य सामग्री की भाषा को सरल बनाया जाए जिससे सभी शिक्षार्थियो को पढ़ने मे सुविधा हो सके। दूरस्थ विद्यार्थी मुक्त विश्वविद्यालय द्वारा भेजी गई शिक्षण सामग्री पर ही अवलम्बित रहते हैं, उन्हे बाहर से इससे सम्बन्धित पुस्तके नही मिल पाती, और यदि मुक्त विश्वविद्यालय के पुस्तकालय में मिलती भी है तो उन्हे घर पर ले जाने की अनुमति नही दी जाती। इस सम्बन्ध मे यही सुझाव है कि उनके पाठ्यक्रम से सम्बन्धित पुस्तके अधिक मात्रा मे उपलब्ध कराई जाए जिससे विद्यार्थी को अन्यत्र भटकना न पड़े।

दूरस्थ शिक्षा मे अध्ययनरत छात्राओं के सामने भी भाषा की कठिनाई एक प्रमुख समस्या है। अत: भाषा को सरल बनाया जाए जिससे छात्राए पढने मे रुचि ले सके।

दूरस्थ छात्र, समूह वार्तालाप का अभाव और शिक्षण सामग्री के विलम्ब से प्राप्त होने को एक प्रमुख समस्या मानता है। सामाजिक प्राणी होने के कारण और विषय में स्नातकोत्तर होने के कारण वह सम्पर्क कार्यक्रमो में स्वय बोलने का अवसर चाहता है अत: इस ओर विशेष ध्यान दिया जाए। दूसरी समस्या उनके सामने यह आती है कि मुक्त विश्वविद्यालय मे जो भी शिक्षण सामग्री, पत्र सूचनाएं आदि उनके पास भेजी जाती हैं, वह उन्हे समय पर नही मिलती। समय पर शिक्षण सामग्री के न मिलने से शिक्षार्थी का परेशान होना स्वाभाविक है, जिसका परिणाम यह होता है कि वह समय पर अपने नियोजित कार्यो को पूर्ण नही कर पाता। विलम्ब का दण्ड उसे ही भुगतना पड़ता है। अत: मुक्त विश्वविद्यालय को चाहिए कि इस समस्या की ओर विशेष रूप से ध्यान देकर इसे अविलम्ब दूर करे। विश्वविद्यालय संचार व्यवस्था ठीक करें, जिससे इस समस्या से मुक्ति मिल सके।

दूरस्थ शिक्षण मे अध्ययनरत छात्र-छात्राए सम्पर्क कार्यक्रमो मे समुचित समय का अभाव और गृहणियो द्वारा सम्पर्क कार्यक्रमो मे सम्मिलित होने की कठिनाई को भी एक प्रमुख समस्या के रूप मे स्वीकार करते है। इसके लिए मुक्त विश्वविद्यालय को चाहिए कि आयोजित होने वाले सम्पर्क कार्यक्रमों मे समुचित समय रखा जाए जिससे सभी को अपनी बात और समस्याए एक दूसरे के सामने खुलकर रखने का अवसर मिल सके। गृहणिया घरेलू कार्यों में इतना व्यस्त होती हैं कि उन्हें सम्पर्क कार्यक्रमो मे सम्मिलित होने के लिए बहुत कठिनाई का सामना करना पडता है। गृहणियो की इस समस्या को दूर करने के लिए मुक्त विश्वविद्यालय को चाहिए कि सम्पर्क कार्यक्रमो को टेप करे या आकाशवाणी, पत्र-पत्रिकाओं अथवा समाचार पत्रो से जानकारी दी जाए अथवा टेप उपलब्ध कराकर पुन. कभी उनका प्रसारण कराने की व्यवस्था करे। इसके लिए जरूरी है कि इसकी पूर्व सूचना शिक्षार्थियो को प्रेषित कर देनी चाहिए, जिससे वे इन कार्यक्रमों को सुनने-देखने एव जानकारी प्राप्त करने का अवसर प्राप्त कर सके।

उपसंहार

दूरस्थ शिक्षा मे अध्ययनरत शिक्षार्थियो (छात्र-छात्राओ) की समस्याओं का अध्ययन करने के लिए यह शोध पत्र लिखा गया है। दूरस्थ शिक्षार्थियों की समस्याओ का अध्ययन व्यापक रूप से भी किया जा सकता है। शिक्षार्थी देश की सर्वोत्तम निधि हैं। इनकी समस्याओ को दूर किया जाए। यदि इन समस्याओ को कुछ सीमा तक दूर कर दिया जाए तो दूरस्थ शिक्षा के पाठ्यक्रम मे गुणात्मक सुधार लाए जा सकते हैं, जिसका परिणाम यह होगा कि इस पाठ्यक्रम का महत्व बढ़ जाएगा।

समयाभाव के कारण यह शोधपत्र केवल 50 न्यादर्श (25 छात्र और 25 छात्राओ) पर किया गया है। यदि अधिक जनसमूह पर यह कार्य किया जाए तो और भी अधिक परिशुद्ध एव निश्चित परिणाम प्राप्त हो सकते हैं जो शैक्षिक दृष्टि से उपयोगी एव महत्वपूर्ण होंगे।

दैनिक समाचार-पत्र और गृहकार्य

श्रीमती विजय गुप्ता

डी-7, विक्रम नगर
फिरोजशाह कोटला
नई दिल्ली-110002

"एक अच्छे समाचार-पत्र में जितनी प्रकीर्ण, जितनी विविधतापूर्ण ज्ञानराशि मिल सकती है, अन्यत्र कही नही।" यह कथन हेनरी वार्ड बीचर का है। बीचर के शब्दो मे "समाचार-पत्र साधारण जनता के शिक्षक है" और ने पार्टन के शब्दों मे "समाचार-पत्र जनता के विश्व-विद्यालय हैं।"

शिक्षा जन्म के साथ शुरू होती है और जीवन के अन्त तक चलती रहती है। स्वामी विवेकानन्द ने शिक्षा का कार्य बताते हुए कहा है, "मनुष्य में जो सम्पूर्णता गुप्त रूप से विद्यमान है उसे प्रत्यक्ष करना ही शिक्षा का कार्य है।" शिक्षा का उद्देश्य मनुष्य का निर्माण करना है।

परन्तु विदेशी नीतियों के कारण जन-शिक्षा का अवसर अनेक पीढ़ियो तक भारतीयो को नही मिला। मैकाले की इच्छा थी कि (1) पाश्चात्य दृष्टिकोण वाले शिक्षितों का सभ्रांत वर्ग तैयार किया जाए जो भारत जैसे विशाल देश के शासन मे अंग्रेजों की सहायता कर सके और (2) इस वर्ग का प्रयोग इस तरह से किया जाए कि वह भारत मे देशी शिक्षा-प्रणाली को जड न जमाने दे ताकि देशी और विजातीय शिक्षा के बीच की खाई कभी न पटे। जार्ज मैकाले ट्रेवेल्यन के इन शब्दो मे इसका रूप स्पष्ट झलकता है "एक विशाल जनसंख्या तैयार कर दी है जो पढ़ तो सकती है परन्तु जिसमे यह विवेक नही है कि क्या पढ़ने योग्य है।"

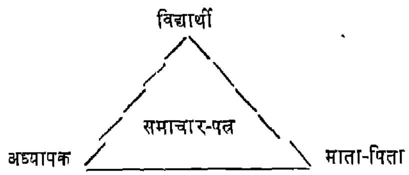
इसके दुष्परिणाम स्वरूप जो स्थिति उत्पन्न हुई उसका वर्णन कविवर रवीन्द्रनाथ ठाकुर ने इन शब्दो मे किया— "हमारा शिक्षित वर्ग सुसस्कृत वर्ग नही है अपितु उपाधिकारी उम्मीदवारो का वर्ग है।" इस शिक्षा-प्रणाली की बखिया उधेडते हुए कविवर सुमित्रानन्दन पत ने तो यहा तक कहा है—

शिक्षा क्या, हम
मात्र सूचनाए भर देते
विविध विषयो की नवयुवको को।
(आस्था, कविता 86)

वर्तमान शिक्षा नवयुवको मे
कृत्रिमता को जन्म दे रही।
सत्य जगत से हटा उन्हे हम
कृत्रिम जग मे भटका देते।
शिक्षित यौवन
अपनी या अपने समाज की
सेवा मे भी
योग्य नही रह जाता।
(आस्था, कविता 86)

भारतीय शिक्षा प्रणाली मे विद्यालयो में दिए जाने वाले कुछ विषयों के सीमित ज्ञान को ही शिक्षा की इति श्री मान लिया गया था और परीक्षा प्रणाली को ही महत्व दिया गया था। परन्तु परीक्षा-प्रणाली मे परीक्षा प्रणाली के बदले शिक्षा प्रणाली पर ध्यान देने पर बल दिया जा रहा है। श्री के० वेंकट सुब्रह्मण्यम के अनुसार इस संदर्भ मे स्कूलों का काम वर्तमान स्थिति से भिन्न प्रकार का होगा। शिक्षा से न केवल ज्ञान उपलब्ध करना अपेक्षित है बल्कि साधन सम्पन्नता और उसका विकास भी वांछनीय है। यह विकास शिक्षक और विद्यार्थी के बीच नए तथा अधिक उपयोगी सम्बन्धों से ही प्राप्त किया जा सकता है। माता-पिता की महत्वपूर्ण भूमिका पर प्रकाश डालना आवश्यक है। अध्यापक और माता-पिता के परस्पर सहयोग से विद्यार्थियो के लिए ज्ञान के व्यापक क्षेत्र का मार्ग प्रशस्त होगा।

जैसा कि शुरू मे ही कहा जा चुका है समाचार पत्र ज्ञान की प्रकीर्ण एवं विविध राशि के भडार हैं और इस भंडार को विद्यार्थी तक पहुंचाने का महत्वपूर्ण कार्य करने वाले दो आवश्यक माध्यम हैं—अध्यापक और माता-पिता।



अब से कुछ समय पूर्व तक भारतीय परम्परानुसार माता-पिता का उत्तरदायित्व पालन-पोषण के साथ-साथ जहा बच्चो को घर में समाजोपयोगी सस्कार देना था वहा अध्यापक का कार्यक्षेत्र विद्यार्थी को जीवनोपयोगी कार्य-कुशलता प्राप्त कराना था। विद्यालय मे दी जाने वाली शिक्षा मे माता-पिता का विशेष सहयोग इतना अपेक्षित नहीं था। संसार के कुछ उन्नत देशों मे स्थिति इससे भिन्न है। माता-पिता बच्चों की शिक्षा मे पूर्ण सहयोग देते हैं यहा तक कि माता-पिता के सहयोग के बिना शिक्षा का प्रारम्भ ही नही होता। जापान मे तो मा बच्चे के स्कूल जाने से पूर्व ही किताबों के चित्र दिखाकर, कहानी सुनाकर उसके ज्ञान का क्षेत्र बहुत विस्तृत कर देती है और बालक की पढ़ने में रुचि जागृत कर देती है। अध्यापक को शिक्षा प्रारंभ करने मे किसी कठिनाई का सामना नही करना पडता। बच्चे का शब्द ज्ञान भी उसकी शिक्षा की उन्नति का मार्ग प्रशस्त करता है। विद्यालय का वातावरण उसको परिचित-सा लगता है। अमेरिका मे माता-पिता बच्चों को पुस्तकालयो से परिचित कराने की महत्वपूर्ण भूमिका तो सहर्ष निभाते ही हैं, इसके अतिरिक्त उनकी जिज्ञासा को शान्त करने मे वे अपने उत्तरदायित्व को नहीं भूलते।

वर्तमान शिक्षा प्रणाली में परीक्षा प्रणाली को जितना महत्व दिया गया है, पाठयक्रमेतर गतिविधियों या क्रिया-कलापो का महत्व किसी भी प्रकार से उससे कम नही आंका गया। इन पाठ्यक्रमेतर गतिविधियो पर स्कूल मे भी ध्यान दिया जाता है और गृहकार्य मे भी उन पर बल दिया जाता है। बच्चो के अवकाश के दिनो में तो ये गतिविधियां और भी जोर पकडने लगती हैं। शिक्षा के विस्तार के साथ शिक्षा से जुड़े विस्तृत क्षेत्र की जानकारी इन गतिविधियों द्वारा ही संभव हैं। शिक्षा का आधुनिकीकरण करने और उसे प्रासगिक बनाने के लिए बाल-साहित्य, खिलौने, कला, खेल, सगीत आदि विभिन्न साधन इस दिशा मे महत्वपूर्ण भूमिका निभाने की कसौटी पर कसे जा चुके हैं और तदानुसार इनके महत्व को स्वीकार किया जा चुका है। यदि

आजकल समाचार-पत्र प्रायः सभी घरों में आते हैं। उच्च तथा मध्यम वर्ग के पारिवारिक-बजट में समाचार-पत्र ने निश्चित रूप से अपना स्थान बना लिया है। ज्ञान प्राप्त करने का यह सबसे सरल, सस्ता और अच्छा माध्यम है। पशु-पक्षी, चांद-सितारे, वन-उपवन, नदी-तालाब, पेड़-पौधे, जीव-जन्तु, आयुर्विज्ञान, मनोविज्ञान और न जाने कितने विविध विषयों की जानकारी पाठ्य-पुस्तकों द्वारा तो बच्चों को दी ही जाती है, इन सभी विषयों की नवीनतम जानकारी समाचार-पत्रों में भी होती है। बच्चे यदि नियमित रूप से समाचार-पत्र पढ़ें तो इन विषयों में नवीनतम जानकारी द्वारा अपने ज्ञान के भंडार को अधिक समृद्ध बना सकते है। अर्थशास्त्र, समाजशास्त्र, राजनीतिशास्त्र, भूगोलशास्त्र, कला, विज्ञान, खेल-जगत, कानून आदि सभी विषयों के विद्यार्थी अपने-अपने विषय की नवीनतम जानकारी इनसे प्राप्त कर सकते हैं।

ठीक प्रकार से विश्लेषण करके देखा जाए तो समाचार-पत्र भी शिक्षा की चुनौतियो को स्वीकार करने मे पूर्ण सक्षम हैं।

आजकल समाचार-पत्र प्रायः सभी घरो मे आते हैं। उच्च तथा मध्यम वर्ग के पारिवारिक बजट मे समाचार-पत्र ने निश्चित रूप से अपना स्थान बना लिया है। ज्ञान प्राप्त करने का यह सबसे सरल,

सस्ता और अच्छा माध्यम है। पशुपक्षी, चाद-सितारे, वन-उपवन, नदी-तालाब, पेड़-पौधे, जीव-जन्तु, आयुर्विज्ञान, मनोविज्ञान और न जाने कितने विविधि विषयो की जानकारी पाठ्य-पुस्तकों द्वारा तो बच्चो को दी ही जाती है, इन सभी विषयों की नवीनतम जानकारी समाचार-पत्रो मे भी होती है। बच्चे यदि नियमित रूप से समाचार-पत्र पढ़ें तो इन विषयो में नवीनतम जानकारी द्वारा अपने ज्ञान के भडार को अधिक समृद्ध बना सकते हैं। अर्थशास्त्र, समाजशास्त्र, राजनीतिशास्त्र, भूगोलशास्त्र, कला, विज्ञान, खेल-जगत, कानून आदि सभी विषयों के विद्यार्थी अपने-अपने विषय की नवीनतम जानकारी इनसे प्राप्त कर सकते हैं।

विश्वभर की सूचनाएं होने के कारण समाचार-पत्र पढ़ने से न केवल भूगोल का ज्ञान बढता है अपितु देश की सीमाएं पार कर "सबै भूमि गोपाल की" के अनुसार सारा ससार बहुत ही नजदीक और अपना लगता है। रेडियो और दूरदर्शन द्वारा प्रसारित होने वाले स्कूल तथा विश्व-विद्यालय के कार्यक्रमों की सूचनाएं भी प्रतिदिन समाचार-पत्र द्वारा दी जाती है। यद्यपि रेडियो और दूरदर्शन अपने प्रसारित होने वाले इन कार्यक्रमो की सूचनाए प्रतिदिन देते है मगर उनका समय निश्चित होता है और कई बार विद्यार्थी उस समय वह जानकारी प्राप्त नही कर पाता। समाचार-पत्र द्वारा वह अपनी सुविधानुसार किसी भी समय वह जानकारी प्राप्त कर सकता है और इन कार्यक्रमो को देख-सुनकर लाभ प्राप्त कर सकता है। ये कार्यक्रम निश्चित रूप से उसके गृहकार्य मे बहुत सहायक होते है। यहां इतना स्पष्ट कर देना आवश्यक है कि यद्यपि ये सूचनाए गृहकार्य मे प्रत्यक्ष रूप से सहायक नही होतीं मगर परोक्ष रूप से शिक्षा प्राप्त करने का माध्यम अवश्य है।

प्रतिदिन एक कार्टून पढकर बच्चा उसका अर्थ समझने का प्रयत्न अवश्य करता है। इनमे कई बार हास्य का पुट होता है तो कई बार सूचना। गागर मे सागर भरने की क्षमता वाला कटु व्यंग भी कार्टून मे निहित रहता है, जिसको समझने का प्रयत्न करके बच्चा अपनी विश्लेषण शक्ति का विकास करता है।

जो बच्चे समाचार पत्र पढ़ते हैं उनकी भाषा प्राय. अखबार न पढ़ने वाले बच्चो से कही अधिक सशक्त, प्रभावशाली हो जाती है जिसके परिणाम स्वरूप निबन्ध लेखन आदि मे समाचार-पत्रो से प्राप्त नवीनतम जानकारी, आकडे तथा शब्द आदि का प्रयोग ये बच्चे अधिक सुविधा से कर लेते है। इन बच्चो के इस प्रकार के गृहकार्य मे निश्चित रूप से एक बंधी हुई लकीर पर चलने वाले बच्चो के गृहकार्य की अपेक्षा अधिक मौलिकता होती है।

विभिन्न विज्ञापनो द्वारा भी बच्चे अनेक प्रकार की वस्तुओं का ज्ञान प्राप्त करते है और अपनी जिज्ञासा को शान्त करते हैं। कक्षा मे अपने सहपाठियो के साथ विभिन्न विषयो पर वाद-विवाद, परिचर्चा करने मे ये अत्यन्त सफल होते हैं।

यह तो है सप्ताह के 6 दिनो की बात। इसके अतिरिक्त रविवार को "रविवारीय" पत्रिका का प्रकाशन किया जाता है जिसमे ढेर सारे नन्हो की "नन्ही दुनिया" को भी विशेष महत्व दिया जाता है। "बाल-कथा" "घटना कथा" "लघु कविता" द्वारा बच्चो के मनोरजन के साथ-साथ उनके मानसिक विकास पर भी ध्यान दिया जाता है। "कुछ जानकारी" और "बडो की बातें" द्वारा उनको महत्वपूर्ण जानकारी व ज्ञान दिया जाता है। विभिन्न विषयों पर इन नन्हे पाठको के प्रश्न और उनके उत्तर भी उनके ज्ञान का क्षेत्र अत्यन्त विस्तृत कर देते हैं।

चाहे विज्ञान का क्षेत्र हो या साहित्य का, भूगोल हो या स्वतन्त्रता-संग्राम, यहां तक कि भारत के प्रसिद्ध व्यक्तियों की जानकारी भी नन्हो को देने मे यह पृष्ठ महत्वपूर्ण भूमिका निभाता है। अन्य पृष्ठों पर दिए गए कुछ लेख भी कभी-कभी इनके लिए अत्यन्त उपयोगी होते हैं।

आधुनिक शिक्षा-प्रणाली के अनुसार गृहकार्य की नवीन परिभाषा को ध्यान मे रखते हुए हिन्दी के दैनिक "हिन्दुस्तान" के जून, 1989 मास के समाचार-पत्रो का अध्ययन किया जिससे यह अनुभव हुआ कि लगभग 1,50,000 प्रतिया प्रतिदिन प्रसारित करने वाले इस समाचार पत्र को ही यदि प्रत्येक औसतन एक बच्चा पढे तो लगभग 1,50,000 बच्चे अपने-अपने अनुसार कुछ-न-कुछ महत्वपूर्ण जानकारी अवश्य प्राप्त कर लेगे।

उपयोगी सूचनाओ को एकत्रित करके इन कतरनो को भिन्न-भिन्न विषयों मे विभाजित करके सुनियोजित ढंग से एक स्क्रैप बुक तैयार की जा सकती है। ये कतरने आज नहीं तो कल अवश्य बच्चो के गृहकार्य मे उपयोगी सिद्ध हो सकती हैं। आज की सूचना कल के पाठ्यक्रम का आवश्यक अग भी बन सकती हैं। उस समय कोई विशेष कतरन अपने विषय पर अत्यन्त सहायक सिद्ध हो सकती है जैसे "अग्नि" का सफल परीक्षण विज्ञान के छात्रों के लिए, "न्यू बगलौर वंदरगाह" अर्थशास्त्र और राजनीतिशास्त्र के छात्रो के लिए उपयोगी सिद्ध हो सकती है।

"रविवासरीय" मे रोचक एवं उपयोगी सामग्री होती है। 4 जून, 1989 के रविवासरीय मे उत्तर प्रदेश की सीमाए बतायी गई हैं और साथ-साथ ही इस प्रदेश की विशेषताए भी बतायी गई है। यदि उत्तर प्रदेश का नक्शा भी प्रकाशित कर दिया जाता तो सोने मे सुहागे का काम होता; बच्चो को विषय समझना अधिक आसान हो जाता। फिर भी साम्रगी अत्यन्त उपयोगी है।

11 जून, 1989 के अक मे "1857 के परिणाम" बताए गए हैं। ये परिणाम इतिहास के विद्यार्थी को अवश्य आकृष्ट करेंगे। प्राकृतिक गैस से चलने वाले विमान के विषय मे कौन नही जानना चाहेगा? बहादुरशाह जफर, मंगल पाडे, गाधी जी, इडियन प्रैस ऐक्ट, वर्नाक्युलर प्रैस ऐक्ट, यूनिसेफ की स्थापना आदि अनेक प्रश्न इसमे चर्चित हैं।

18 जून, 1989 के अंक मे कलकत्ता इंजीनियरिंग कालेज की स्थापना, कलकत्ता हिन्दू कालेज मे शिक्षा के विषय, प्लासी का युद्ध, 1885 मे भारत मे विश्व-विद्यालयो की संख्या आदि पर प्रश्नोत्तर है। आशापूर्णा देवी की जिस पुस्तक "प्रथम प्रतिश्रुति" पर आधारित टी० वी० सीरियल बना उसका भी यहां उल्लेख है।

सभी बच्चो को अंतरिक्ष शब्दावली की आवश्यकता पड़ सकती है। इसे 25 जून, 1989 के अक मे दिया गया है। इसी पृष्ठ पर की गई है पक्षीशास्त्री सालिम अली की चर्चा (इसमे न केवल सालिम अली के जीवन पर प्रकाश डाला गया है अपितु उनकी दो बहु-चर्चित पुस्तकों का भी जिक्र है।) भारतवर्ष के कुछ स्मरणीय व्यक्तियो सबंधी कुछ स्मरणीय तिथियां बताई गई हैं और पाठकों के प्रश्नों और उत्तरों द्वारा कुछ महत्वपूर्ण पुस्तकों और उनके लेखको का भी वर्णन किया गया है।

यद्यपि समाचार-पत्रो का उद्देश्य बच्चो को गृहकार्य में योग देना नहीं हैं और न ही वर्तमान स्थिति से लगता है कि समाचार पत्र भावी पीढी के प्रति अपने कर्तव्य के लिए बहुत जागरूक है फिर भी दैनिक "हिन्दुस्तान" के रविवासरीय अंक के सम्पादक बच्चों के लिए महत्वपूर्ण व हितकर सामग्री जुटाने मे निरन्तर प्रयत्नशील हैं। उन्होने बच्चो को विभिन्न विषयो के अनुसार पुस्तकों का ज्ञान कराना अत्यन्त आवश्यक समझा और इन पक्तियों की लेखिका को विभिन्न विषयो पर उपलब्ध पुस्तको के विषय मे बताने के लिए "तुम्हारी किताबे" नाम से एक स्तम्भ लिखने का कार्यभार सौपा। इस स्तम्भ के अन्तर्गत 25 अगस्त, 1989 को नक्षत्र विज्ञान पर उपलब्ध कुछ पुस्तको की चर्चा की गई है और 10 सितम्बर, 1989 को "आविष्कारो की कहानी, पुस्तकों की जुबानी" शीर्षक के अन्तर्गत विभिन्न आविष्कारों के विषय मे कुछ पुस्तको का ज्ञान कराया गया है।

आशा है यह स्तम्भ बच्चों के मन मे अपनी रुचि के विषय पर कुछ पढ़ने की जिज्ञासा जागृत करेगा। बच्चों का यह बढता कदम मंजिल तक पहुंचे इसके लिए यह आवश्यक है कि पुस्तको और उनके लेखको का नाम पता होने के साथ-साथ उन पुस्तकों के प्रकाशको का नाम व पता आदि भी बच्चों को मालूम हो जिससे यदि ये पुस्तकें उनके पास के किसी पुस्तकालय मे प्राप्त न हो सके तो वे इन पुस्तको को प्राप्त कर अपनी जिज्ञासा शान्त कर सकें।

इसी प्रकार के कुछ और स्तम्भ यदि भावी पीढ़ी को ध्यान मे रखकर प्रारभ किए जाएं तो बच्चों के व्यक्तित्व के पूर्ण विकास का मार्ग प्रशस्त होगा और माता-पिता बच्चो के गृहकार्य में अधिक सहायक तथा पूरक बन सकेंगे।

पत्रकारिता की शिक्षा

श्रीमती कृष्णा माहेश्वरी

ब्राह्मणपुरी
अलीगढ (उ० प्र०) 202001

कई बार विश्वविद्यालय तथा पत्रकारो के बीच सम्बन्धो मे अनबन या कड़वाहट की बात सुनाई पडती है। कभी पत्र विश्वविद्यालय के परीक्षा परिणाम छापने से बचते है तो कभी कुलपति के भाषणो को ठीक से सम्प्रेषित नही किया जाता या विश्वविद्यालय की रीति-नीति को या नये पाठ्यक्रम की सूचना को उपयुक्त स्थान नही मिलता या परीक्षा परिणामों की गलतियों को बढ़ा-चढ़ा कर जनता के सामने लाया जाता है। इन सभी या इस प्रकार की अन्य स्थितियो मे विश्वविद्यालय तथा पत्रकार के सम्बन्धों मे स्वभावत कड़ुवापन आ जाता है। दोनों एक दूसरे को सन्देह की दृष्टि से देखते है। वे आश्चर्य करते हैं कि विश्वविद्यालय पत्रकारिता के क्षेत्र मे सिवाय सैद्धान्तिक कक्षाएं सचालित करने के क्या ठोस या सक्रिय योगदान कर सकते हैं ? पत्रकारिता की शिक्षा देने वाले सस्थान या कक्षाए या अकादमी पत्रकारिता व्यवसाय की दैनिक गतिविधियो से अलग-थलग रहते हैं। और, उनका योगदान मुख्यत: आलोचनात्मक एव वैचारिक प्रकृति का होने के साथ ही सामान्यतया सैद्धान्तिक क्षेत्र मे ही होता है। पिछले 10-15 वर्षों से भारत मे तथा 20-25 वर्षों से पाश्चात्य देशों मे इस अन्तर को समाप्त करने के प्रयत्न किए जा रहे हैं। बदली हुई स्थितियो मे शोध पर आधारित नए पाठ्यक्रमो का विकास किया जा रहा है तथा इस सबके पीछे एक ही उद्देश्य है कि पत्रकारिता व्यवसाय का विकास हो।

जीविका के साधन के रूप में स्नातकों के सामने कई व्यवसाय हैं। भारत में कुछ स्थानों पर पत्रकारिता के क्षेत्र में स्नातको के लिए एक वर्षीय तथा कुछ स्थानो पर व्यावहारिक कार्य सहित दो वर्षीय पाठ्यक्रम उपलब्ध है। भारत मे केरल, मैसूर एव मद्रास विश्वविद्यालयो में दो वर्षीय पत्रकारिता का पाठ्यक्रम, अन्य लगभग 35 स्थानों पर एक वर्षीय पाठ्यक्रम तथा कलकत्ता-बनारस दो स्थानो पर पत्रकारिता का तीन वर्षीय पाठ्यक्रम उपलब्ध है।

जीविका के साधन के रूप मे स्नातको के सामने कई व्यवसाय हैं। भारत में कुछ स्थानों पर पत्रकारिता के क्षेत्र में स्नातकों के लिए एक वर्षीय तथा कुछ स्थानों पर व्यावहारिक कार्य सहित दो वर्षीय पाठ्यक्रम उपलब्ध है। भारत में केरल, मैसूर एवं मद्रास विश्वविद्यालयों में दो वर्षीय पत्रकारिता का पाठ्यक्रम, अन्य लगभग 35 स्थानों पर एक वर्षीय पाठ्यक्रम तथा कलकत्ता, बनारस दो स्थानो पर पत्रकारिता का तीन वर्षीय पाठ्यक्रम उपलब्ध है। मैसूर, कलकत्ता, बगलौर, बनारस, केरल, उस्मानिया तथा पंजाब कृषि विश्वविद्यालय में पत्रकारिता की स्नातकोत्तर शिक्षा भी उपलब्ध है। सम्पूर्ण भारत में मात्र राजस्थान में कोटा खुला विश्वविद्यालय पत्राचार से पत्रकारिता की शिक्षा देता है। इन पाठ्यक्रमों की प्रकृति भी भिन्न-भिन्न है। कहीं पर सर्टीफिकेट कोर्स है तो कहीं डिप्लोमा, कहीं डिग्री तो कही बी०ए० के अन्य वैकल्पिक विषयों के साथ पत्रकारिता भी एक विषय है। कई जगह इसे केवल पत्रकारिता ही कहा जाता है तो अन्य स्थानों पर पत्रकारिता के साथ जनसंचार भी जोड़ दिया गया है। इस प्रकार पाठ्यक्रमों में एकरूपता नहीं है।

मैसूर, कलकत्ता, बगलौर, बनारस, केरल, उस्मानिया तथा पजाब कृषि विश्वविद्यालय मे पत्रकारिता की स्नातकोत्तर शिक्षा भी उपलब्ध है। सम्पूर्ण भारत मे मात्र राजस्थान मे कोटा खुला विश्वविद्यालय पत्राचार से पत्रकारिता की शिक्षा देता है। इन पाठ्यक्रमों की प्रकृति भी भिन्न-भिन्न है। कहीं पर सर्टिफिकेट कोर्स है तो कही डिप्लोमा, कही डिग्री तो कही बी० ए० के अन्य वैकल्पिक विषयों के साथ

पत्रकारिता भी एक विषय है। कई जगह इसे केवल पत्रकारिता ही कहा जाता है तो कई अन्य स्थानो पर पत्रकारिता के साथ जनसंचार भी जोड़ दिया गया है। इस प्रकार पाठ्यक्रमो में एकरूपता नही है।

पत्रकारिता के क्षेत्र मे काम करने वाले ख्याति प्राप्त पत्रकार तथा इस विषय के शिक्षक इस अवधि को कम मानते हैं तथा एक वर्ष और बढाना चाहते है। प्रत्येक संस्थान मे 30 से 50 छात्रो का प्रवेश स्वीकार किया जाता है। प्राय. देखा जाता है कि सैद्धान्तिक तथा व्यावहारिक पाठ्यक्रम के लिए एक ही शिक्षक होता है जो अध्यापन के समय विषय के साथ न्याय नही कर सकता। पाश्चात्य देशों में भी ऐसा नही होता है। कई बार दोनो क्षेत्रो मे पर्याप्त अन्तर देखा जाता है : यह अन्तर भारत तथा विदेशो मे भी मिल सकता है, हां, अन्तर की मात्रा कम ज्यादा हो सकती है। पाश्चात्य देशो मे समन्वय अधिक हो सकता है जबकि भारत में कम। इस अन्तर का मुख्य कारण सामूहिक निर्णय हो सकता है। विशिष्ठ विचारधारा पर आधारित बुनियादी सम्प्रत्य, विशिष्ठतायें तथा कौशल भी इसमे अपनी भूमिका रखते है। संक्षेप में, कई प्रशिक्षणार्थी अपनी आवश्यकताओ के अनुसार सीखने के लिए तथा पत्रकारिता के सिद्धान्तो को व्यावहारिक रूप देने के लिए एक दूसरे के विचारो का आदान-प्रदान करते हैं, मिलते-जुलते हैं, विचार-विमर्श करते हैं।

सस्थान तथा पत्रकारिता व्यवसाय के बीच पाई जाने वाली खाई के लिए कई घटक उत्तरदायी हो सकते है। इन सब में मुख्य इन्टर्नशिप कार्यक्रम है जिसका ज्ञान समाचार पत्र, लोक सम्पर्क विभाग, आकाशवाणी, दूरदर्शन के कार्यालयो मे ही हो सकता है। पाश्चात्य देशो मे प्रशिक्षणार्थी इन कार्यालयो के शीर्षस्थ तथा विश्वसनीय कार्यकर्त्ता के सीधे मार्गदर्शन तथा नियंत्रण मे काम करता है। हा, ये कार्यकर्त्ता भी सस्थान के निकट सम्पर्क मे रहते हैं। ये कार्यकर्त्ता सस्थान के सहयोग से ही इन्टर्नशिप कार्यक्रम का विकास करते हैं। कार्यकर्त्ता तथा विद्यार्थी दोनो ही सस्थान के विशिष्ठ अध्यापक के सम्पर्क मे रहते हैं तथा इन्टर्नशिप कार्यक्रम भली-भांति चल रहा है यह देखने के लिए संस्थान के अध्यापक भी समय-समय पर इन कार्यालयो मे आकर कार्यकलापो का निरीक्षण करते हैं। भारत मे भी इस प्रकार के कार्यक्रम विकसित करने के पर्याप्त क्षेत्र हैं।

कार्यकर्त्ता तथा अध्यापक भी प्रति उपसत्र मिलते हैं जिससे न केवल इन्टर्नशिप सम्बन्धी अनुभवों का आदान-प्रदान होता है वरन् वे व्यवसाय से जुडी अन्य सामान्य समस्याओ पर भी बहस करते हैं। ऐसी भेट अध्यापकों एव प्रशिक्षणार्थयों के लिए अत्यन्त उपयोगी सिद्ध होती है जहा उन्हे अपने व्यवसाय के प्रति स्वतन्त्र विचार-विमर्श का अवसर मिलता है। व्यवसाय सम्बन्धी अन्य स्रोतो हेतु संस्थान के संचालक मण्डल मे बातचीत करते है जहां पत्रकारिता, आकाशवाणी आदि के प्रतिनिधि भी उपस्थित रहते हैं।

फिर भी, ऊपर से कार्यक्रम थोपा जाता है तथा व्यावसायिकता का सम्प्रत्य दिशा निर्देश देता है, वह केवल मीडिया या समाचार साधनो को ही प्रसन्न नही करता है। प्रशिक्षणार्थियो को सिखाया जाता है कि उनकी प्रथम वफादारी नागरिको के साथ मुक्त तथा लोकतन्त्र समाज के आदर्श के लिए है। इस सदर्भ मे उन्हे जानना चाहिए कि समाचार साधन कैसे काम करते हैं, उनकी स्थिति क्या है, सीमाये क्या है, बाधायें क्या हैं, जिनसे समाचार सस्थान प्रभावित होते हैं। प्रशिक्षणार्थी समझने लगते है कि किस प्रकार साधनो की कमी, अर्थ की अनुपलब्धता, सीमित समय, साधनो तक पहुंच, राजनैतिक हस्तक्षेप, अलगाववाद, साधनो का व्यापारीकरण तथा सवेदनशीलता अच्छी पत्रकारिता को प्रतिकूल रूप से प्रभावित करती है। इससे कई समाचार-पत्र मालिकों की आखे चढ जाती हैं कुछ पत्राकरिता के सम्बन्ध मे पूर्वाग्रहों से दूर रहकर मध्यम मार्ग अपनाते है या काम चलाऊ स्थिति पसद करते हैं। दूसरी ओर, समाचार माध्यम हमारे स्नातक पत्राकारो की एक स्वर से प्रशंसा या निन्दा करते हैं। पत्रकारिता के लिए प्रविष्ट भिन्न-भिन्न पृष्ठभूमि वाले प्रशिक्षणार्थी उनके द्वारा सम्पन्न किया गया कार्य तथा समाचार सस्थान में दर्शन पर आधारित माध्यम प्रशिक्षणार्थियो के विचारों मे परिवर्तन लाता है, उन्हे मोडता है।

कार्यक्रमो में बुनियादी असतुलन है, गडबड है, तनाव है। यह प्रशिक्षणार्थियो को बताया जाता है कि समाचार माध्यम कैसे काम करते है, यद्यपि यह भी कहा जा सकता है कि उन्हें कैसे काम करना चाहिए। उन्हे केवल समाचार

माध्यम का अनुकरण करना ही नही बताया जाता, अपितु प्रारम्भ मे ही उसमे सुधार की सम्भावना भी बताई जाती है। कार्य पाना तथा उसे पकड़े रहना या उसी काम मे प्रगति की ओर बढना भिन्न-भिन्न बाते है। वर्षों पूर्व का अनुस्थापन कार्यक्रम आज उसे अजीबो-गरीब स्थिति मे डाल सकता है, आज के समय मे वह अनुपयोगी भी हो सकता है। इस प्रकार कई बार व्यावसायिकता पत्रकारिता के अमूर्त विचार-समर्पण की भावना तथा समाचार माध्यम के सस्थान की वफादारी के साथ कार्य करने की विशिष्ठ गतिविधियो मे बाटी जा सकती है।

इस तनाव या गडबड़ को सरलता से दूर नही किया जा सकता। इसके विपरीत, इसके लिए सहज एव स्वतन्त्र रहा जा सकता है, पूर्वाग्रहो रहित मुक्त चिन्तन हो सकता है तथा इसका शिक्षण विज्ञान के लिए रचनात्मक उपयोग हो सकता है। प्रशिक्षणार्थियो को सगठनात्मक तथा नैतिक क्षेत्रों मे सोच-विचार के साथ तैयार किया जा सकता है जिसका उन्हे एक पत्रकार के रूप मे सामना करना है। वे स्नातक हैं पर पूरे पत्रकार नही, इससे तो यह कहना ज्यादा सही होगा कि अब वे पत्रकार बनने की तैयारी आरभ कर रहे है। एक वर्ष की अल्प अवधि में उन्हे बहुत ही कम व्यावहारिक कौशलो, समाचार माध्यम तथा समाज का ज्ञान दिया जा सकता है जिससे कि वे पत्रकार के रूप में अपनी भूमिका से परिचित हो सकें।

अब प्रश्न उठता है कि ज्ञान, सूचनाओं के मुख्य तत्व क्या है, जो पाठ्यचर्या के माध्यम से उन्हे बताये जायें तथा जिज्ञासु व्यक्ति इन पर शोध कार्य कर सके।

इस के उत्तर के लिए पत्रकारिता के मूल उद्देश्यों से बात आरभ की जा सकती है। परम्परागत विचारधारा यह है कि पत्रकार समाज मे होने वाली घटनाओं की जानकारी नागरिकों को देते हैं, इसके अतिरिक्त उन्हे इन घटनाओं की पृष्ठभूमि भी बतानी होती है जिससे कि सामान्य नागरिक उन्हे अर्थ पूर्ण स्थिति में रख सके। इससे अधिक, सभी प्रकार के शक्ति या प्रभावी केन्द्रो को जनसाधारण के हित मे उन्हे नेतृत्व देना है, कमियों को पैनी दृष्टि से देखना है, उनका निश्चय करना है, रूढ या दृढ़ नही बनना है, शक्ति के दुरूपयोग को रोकना है तथा जनता के लिए महत्वपूर्ण सूचना का प्रबन्ध करना है या प्राप्त करना है।

पत्रकारो का यह भी दायित्व है कि समाज के घटनाचक्रो पर आलोचनात्मक टिप्पणियां प्रस्तुत करें जिससे कि सार्थक बहस का मच बन सके तथा सूचनाओ मे पैनापन आ सके। यहां इस निश्चित तथा दृढ व्यवस्था मे यह देखना आसान है कि पत्रकारो के दायित्वो पर कितनी लम्बी सूची बनादी है तथा इनकी पूर्ति के लिए विशिष्ट क्षेत्र मे उसे कितना विशाल ज्ञान भण्डार चाहिए। इनमे से मुख्य हैं

- पत्रकार को भाषा पर अधिकार होना चाहिए, व्याकरण के नियमो, रस, छंद, अलकार, शैली, लय, आरोह-अवरोह, भाषा के सामाजिक दायित्व तथा उसके क्षेत्रो का भी ज्ञान होना चाहिए। ऐसा होने पर ही कोई पत्रकार अपनी भाषा तथा शैली मे सहज एव प्रभावी ढग से लिख सकता है। भाषा की जानकारी होने पर ही वह समाचारों के विभिन्नो माध्यमो का उपयोग कर सकता है। इससे भी अधिक, समाचारों के महत्व की दृष्टि से उलझनपूर्ण स्थितियो का विश्लेषण, कौशल, सम्बद्धता, जनसचार के लिए सुबद्ध तकनीक रचना का ज्ञान वाछनीय है।
- पत्रकार को यह भी ज्ञान होना चाहिए कि घर तथा बाहर समाज पर भिन्न-भिन्न शक्तियो या दबावो का किस रूप मे प्रभाव पड़ता है। इसमे औपचारिक नियम तथा प्रतिक्रियाए ही सम्मिलित नहीं है वरन् राजनैतिक, सामाजिक, आर्थिक तथा सास्कृतिक क्षेत्रो मे कार्यालयेत्तर शक्ति का प्रभाव भी सम्मिलित है। यहा आवश्यक भी है कि यह ज्ञान कैसे प्राप्त किया जाए, प्राप्त ज्ञान का नवीनीकरण कैसे किया जाए तथा पत्रकारिता के लिए उसका उपयोग कैसे किया जाए ?
- नागरिको के भिन्न-भिन्न सामाजिक वर्गों में, उनकी आवश्यकताओ, अपेक्षाओ, महत्वकाक्षाओं तथा मूल्य निर्धारण की स्थितियों का अनुस्थापन किया जाए।
- पत्रकारिता के कार्य को प्रभावित करने वाले सामाजिक, मनोवैज्ञानिक, आर्थिक एवं सगठनात्मक तत्वों की पत्रकार को जानकारी हो।
- जनसचार के माध्यमो की नागरिको तथा समाज के लिए वास्तविक तथा सम्भावित भूमिका का ज्ञान

पत्रकारो को होना चाहिए जिससे यह स्पष्ट हो कि आज तक की स्थिति का विकास क्रम किन-किन स्थितियों से निकल कर हुआ है। इसमे अभिव्यक्ति की स्वतन्त्रता, नागरिकों की समाचारो पर निर्भरता तथा माध्यमों तक नागरिको की पहुंच भी सम्मिलित हो।

- पत्रकारिता के स्रोतो का ज्ञान, विभिन्न समाचार स्रोतो का वैज्ञानिक तथा आलोचनात्मक विश्लेषण करने की कुशलता पर पत्रकार का अधिकार हो।
- पत्रकारिता को प्रभावित करने वाली वैधानिक तथा नैतिक पृष्ठभूमि की जानकारी पत्रकार को हो।
- तकनीकी सीमाओं का ज्ञान एव विभिन्न समाचार माध्यमो से पत्रकार का परिचय हो जिनसे पत्रकारिता सम्बन्धी सामग्री सही रूप मे स्वीकार कर सके तथा रुचिप्रद तरीके व साधन से प्रस्तुत कर सके।
- पत्रकार को पत्रकार की भूमिका तथा पत्रकारिता की परम्पराओं का गहन ज्ञान हो।
- इस लम्बी सूची के अन्त मे यह महत्वपूर्ण बात जोडी जा सकती है कि पत्रकारिता के प्रशिक्षणार्थी को किसी विशिष्ठ क्षेत्र का विस्तृत ज्ञान हो। यह इसलिए जरूरी है कि पत्रकार के रूप मे वह न केवल अनुभव के साथ लिख सके बल्कि इसे सम्बन्धित क्षेत्र मे विधिवत या तरीके से लिखने तथा उसका विश्लेषण करने का भी अनुभव हो, प्रशिक्षण प्राप्त हो। ज्ञान के नये क्षेत्र की पकड़ के लिए ऐसा करना विधि सम्मत पृष्ठभूमि प्रदान करता है। वास्तव मे यह लक्ष्य प्रशिक्षण के कार्य क्षेत्र से बाहर है क्योंकि इसके लिए लम्बे समय का अनुभव चाहिए। सामान्यतया 23 से 28 वर्ष की आयु वर्ग के प्रशिक्षणार्थी आते हैं जो विश्वविद्यालय या अन्य संस्थाओ की अन्य उपाधिया तथा प्रशिक्षण लिए हुए होते है, उन्हे विभिन्न धंधो के अनुभव भी हो सकते हैं, उनकी अपनी अपेक्षाएं होती हैं, उनके कुछ क्षेत्रो मे विचार परिपक्व हो चुके होते हैं, प्रशिक्षण के दौरान इस सब पर भी विचार करना महत्वपूर्ण होता है।

ऊपर के विवेचन से स्पष्ट है कि एक आदर्श पत्रकार के गुणो की सूची विस्तृत हो सकती है तथा यह जरूरी नही है कि कोई भी प्रशिक्षण कार्यक्रम इन सब गुणो का वांछित मात्रा मे विकास करदे। पर फिर भी यदि ये सब सूचनाए पत्रकार को न दी जा सकें, सभी वांछित गुणो का उनमे विकास न किया जा सके, तो भी हमारे प्रयत्नो में शिथिलता नही आनी चाहिए, प्रयत्न सकारात्मक दिशा में निरन्तर बढ़ते रहना चाहिए, प्रशिक्षणार्थियो मे व्यवसाय की एक पहचान बन सके, जो (यदि उन्होंने आगे चलकर अपना व्यवसाय न बदला हो) सदैव उनके साथ रहेगी तथा निश्चय ही वृत्ति की आवश्यकता के समय तथा असमजस की स्थिति मे लाभदायक मार्गदर्शन करेगी।

नागालैंड में शिक्षा का प्रसार : उन्नीसवीं सदी के सन्दर्भ में

डॉ० विजयराघव रेड्डी

रीडर, अनुप्रयुक्त भाषा विज्ञान
केन्द्रीय हिन्दी संस्थान
हैदराबाद-500 007

नागालैंड में शिक्षा के प्रसार का सम्बन्ध उत्तर पूर्वांचल मे ब्रिटिश लोगो के आगमन, उनके राज्य शासन के विस्तार और ईसाई मिशनरियो की गतिविधियो के साथ सीधा जुड़ा हुआ है। शिक्षा की शुरूआत, उसके प्रसार व क्रमिक विकास की जानकारी के लिए उत्तर पूर्वांचल मे ब्रिटिश राज्य के संक्षिप्त परिचय की आवश्यकता है।

ब्रिटिश ईस्ट इण्डिया कम्पनी भारत के भूभाग को धीरे-धीरे क्रमशः अपने कब्जे में करते हुए उन्नीसवी सदी के उत्तरार्ध के प्रारम्भ मे उत्तर पूर्वांचल में अपना पंजा बढ़ा पाई। तब तक मणिपुर समेत सारे उत्तर पूर्वांचल का इलाका बर्मा के अधीन था। कम्पनी ने 1925 मे बर्मा से युद्ध करके उसे 1826 में पराजित किया था। ब्रिटिश ईस्ट इण्डिया कम्पनी की फौज और बर्मा की सेना के बीच 1826 में एक संधि हुई। यह फरवरी 1926 को हुई जो यंडोबा संधि कहलाती है। इस संधि के तहत बर्मा ने असम समेत पूरे उत्तर पूर्वांचल के इलाके को कम्पनी को सौंप दिया। उस समय असम समेत उत्तर पूर्वांचल के वर्तमान प्रदेश, मेघालय और नागालैंड बंगाल प्रेसीडेंसी के ही अंग थे। अरुणाचल प्रदेश वर्जित क्षेत्र था तो मणिपुर और त्रिपुरा राजाओं के अधीन स्वतन्त्र इकाई थे। वर्तमान मिजोरम का इलाका उत्तर मे लुशाई सरदारों और दक्षिण मे लखेर सरदारो के अधीन था। आये दिन सरदारो की आपसी लड़ाइयों के कारण सारा इलाका अशान्तिग्रस्त था। 1874 मे असम को बंगाल से अलग करके उसे अलग राज्य के रूप मे पुनर्गठित किया गया था। असम राज्य के पुर्नगठन से 8 वर्ष पहले अर्थात् 1866 मे नागाभाषी इलाके को ब्रिटिश सरकार ने एक जिले, "नागाहिल डिस्ट्रिक्ट" के रूप मे गठित कर रखा था। 1850 से 1890 तक चालीस वर्षों के निरन्तर प्रयास से अनेक सैनिक अभियानो के जरिए, दोनो तरफ के काफ़ी खून-खराबे के बाद ब्रिटिश सरकार वर्तमान मिज़ोरम को किशतो में अपने वश मे कर पाई। उत्तरी इलाके को मई 1890 मे एक प्रशासनिक जिले के रूप मे गठित करके उसे असम प्रदेश के चीफ कमीशनर के मातहत रखा गया। आइजोल को इस नवगठित जिले का मुख्यालय बनाया गया। अप्रैल 1891 मे दक्षिण इलाके को एक अलग जिले के रूप में गठित किया गया था। इस जिले को बंगाल प्रेसीडेंसी के चिटगाव डिवीजन के मातहत रखा गया। आखिर 1898 में जाकर दोनों जिलों को मिलाकर उसका नाम "लुशाई

वर्तमान असम, मणिपुर और त्रिपुरा राज्यों को छोड़कर शेष राज्यों में आज से सौ वर्ष पहले एक भी व्यक्ति अपनी भाषा में साक्षर नहीं था। भाषा लिपि में अंकित की जाए तभी साक्षरता की कल्पना की जा सकती है। इन इलाकों की जन-जाति के लोगो की भाषाओ को रोमन लिपि में लिखने की परंपरा मुश्किल से सौ साल पहले से ही शुरू हुई थी। 'आओ' आदि नागा भाषाएं 1878 और उसके बाद लिपिबद्ध की गई तो मिजो भाषा 1889 से ही लिखी जाने लगी है। एक सर्वेक्षण के अनुसार 1931 की जनगणना में 2.2 % लोग नागा हिल डिस्ट्रिक्ट में, और 12.9 % लोग लुशाई हिल डिस्ट्रिक्ट मे साक्षर थे। इन आंकड़ो को 1980 की जनगणना के अनुसार प्राप्त इन राज्यों की साक्षरता के आंकड़ों से तुलना करके देखने पर हमे ताज्जुब होगा कि जिस गति से यहां साक्षरता के प्रतिशत में, प्रकारांतर से शिक्षा में वृद्धि हुई है वह अन्य प्रदेशों से बहुत ज्यादा है। इसका सर्वाधिक श्रेय लगनशील ईसाई धर्म प्रचारक मिशनरियों को दिया जाना चाहिए।

हिल डिस्ट्रिक्ट" रखा गया और इसे असम प्रदेश के अन्तर्गत रखा गया। इस तरह मडोवा सधि के 72 वर्षो के बाद 1898 मे ब्रिटिश सरकार वर्तमान उत्तर पूर्वांचल को समग्र रूप से अपने अधीन कर पाई। इन 72 वर्षो मे, 1857 तक अर्थात् प्रथम स्वतन्त्रता सग्राम तक ईस्ट इण्डिया कम्पनी को (32 वर्ष) इस अंचल मे मणिराम बरुआ तथा अन्य राष्ट्रीय नेताओ के द्वारा छेडे गए स्वतन्त्रता संग्राम तथा खामटी, सिंगपो, जयतिया तथा कछार जन-जाति के लोगो के विद्रोह का कडा मुकाबला करना पडा। कम्पनी राज के बाद 1858 से 1898 तक (40 वर्ष) ब्रिटिश सरकार को इस इलाके के जन जाति के लोगो ने विशेपकर मिजो और नागा लोगो ने चैन से रहने नही दिया। कब किस दिशा से ये लोग गोरे ब्रिटिश अफसरो पर, उनकी सेना के ठिकानो पर, चाय बागानो पर धावा बोल कर मार काट का आलम पैदा करेंगे, इस बात को लेकर सदा सरकार सशय की स्थिति में रहती थी। ऐसी कठिन परिस्थितियो मे, इस अनजान दुर्गम इलाके मे ब्रिटिश सरकार किस कूट नीति से यहा राज कर पाई? कैसे यहा के पचासो भिन्न-भिन्न भाषा बोलने वाले इन विद्रोही विभिन्न जनजातियो के दिल जीत पाई? और कैसे यहा शिक्षा का प्रसार कर पाई ये ऐसे प्रश्न हैं जिन के उत्तर के लिए हमे 122 (1826-1947) वर्षो के इतिहास के साथ इस अचल मे सर्वप्रथम 1830 मे स्थापित ईसाई मिशनरी तथा परवर्ती काल मे जगह-जगह स्थापित मिशनरियो के कार्यकलापो का सम्यक अध्ययन करना पडेगा। एक विवरण के अनुसार इस अचल मे सर्व-प्रथम धर्म परिवर्तन 1836 मे सम्पन्न हुआ। इन 135 (1836-1971) वर्षो मे ईसाई धर्म के अनुयायियो की सख्या 1 से कैसे 15 लाख तक बढ गई? 1971 की जनगणना के अनुसार इस अचल के ईसाइयो की सख्या 14, 04, 846 थी। और पूरी आबादी मे यह 7.05% था। यह एक करिश्मा है। इस करिश्मा के पीछे शिक्षा के प्रसार का भी बडा योगदान रहा है।

वर्तमान असम, मणिपुर और त्रिपुरा राज्यो को छोड कर शेष राज्यो मे आज से सौ वर्ष पहले एक भी व्यक्ति अपनी भाषा मे साक्षर नहीं था। भाषा लिपि मे अंकित की जाए तभी साक्षरता की कल्पना की जा सकती है। इन इलाको की जनजाति के लोगो की भाषाओं को रोमन लिपि मे लिखने की परम्परा मुश्किल से सौ साल पहले से ही शुरू हुई थी। 'आओ' आदि नागा भाषाए 1878 और उसके बाद लिपि बद्ध की गई तो मिजो भाषा 1889 से ही लिखी जाने लगी है। एक सर्वेक्षण के अनुसार 1931 की जनगणना मे 2.2% लोग नागाहिल डिस्ट्रिक्ट मे, और 12 9% लोग लुशाई हिल डिस्ट्रिक्ट मे साक्षर थे। इन आकडो को 1980 की जनगणना के अनुसार प्राप्त इन राज्यों की साक्षरता के आकडो से तुलना करके देखने पर हमे ताज्जुब होगा जिस गति से यहा साक्षरता के प्रतिशत मे, प्रकारातर से शिक्षा मे वृद्धि हुई वह अन्य प्रदेशो से बहुत ज्यादा है। इस का सर्वाधिक श्रेय लगनशील ईसाई धर्म प्रचारक मिशनरियो को दिया जाना चाहिए।

वर्तमान समय में कुल आबादी मे साक्षरता का प्रतिशत और ईसाई धर्म के अनुयायियो का प्रतिशत (1971) नीचे राज्यवार क्रम से दिया गया है—

क्र० स०	प्रदेश का नाम	साक्षरता का प्रतिशत	ईसाइयों का प्रतिशत
1.	मिजोरम	60	86.08
2.	नागालैंड	41 99	66.76
3.	त्रिपुरा	41.58	1.00
4.	मणिपुर	41 35	26.03
5.	मेघालय	30.08	46.98
6.	असम	28	4.46
7.	अरुणाचल प्रदेश	20.9	0.78

उत्तर पूर्वांचल के राज्यो मे से मिजोरम मे ईसाई धर्म के अनुयायियो तथा साक्षर लोगो, दोनो के प्रतिशत सर्वाधिक है। नागालैंड में, जो इस अध्ययन से सम्बन्ध रखता है, ईसाई धर्म के अनुयायियो का प्रतिशत दूसरे नम्बर पर है। और तदनुसार साक्षरता का प्रतिशत भी दूसरे नम्बर पर है। यहा यह उल्लेखनीय है कि नागालैंड बहुभाषा-भाषी प्रदेश है जहा मुख्य रूप से 14 भाषाए बोलने वाले रहते है और इन 14 भाषाओ मे पढाई की व्यवस्था है। इस दुर्गम इलाके में, जहा अलग राज्य की स्थापना के लिए 1963 तक आदोलन चलता रहा, और 1963 के बाद भी भूमिगत नागाओ के कारण सर्वत्र अशान्ति थी, ऐसे वातावरण के रहते हुए भी पचास वर्षो के (1931 से 1981) अतराल मे साक्षरता का प्रतिशत 2 2 से बढकर 41.99 तक बढ जाना नागालैंड के लिए ही नही पूरे देश के लिए गर्व का विषय है जिस का अधिकाश श्रेय ईसाई मिशनरियों को जाता है।

उत्तर पूर्वांचल के उस समय के कम्पनी के प्रशासको को यह महसूस होने लगा था कि इस अचल के जन-जाति के लोगो को सैनिक अभियानो के ज़रिए वश मे कर लेना असाध्य कार्य है। किसी अन्य तरीके से उन लडाकू जातियो को सौम्य व शान्त बनाकर अपने वश में करने के तौर-तरीको पर वे विचार करने लग गए थे। उन्ही दिनो गवर्नर जनरल के उत्तर पूर्वांचल के एजेंट डेविड स्काट ने सिडिमारी (गारो इलाके) मे स्कूल खोल कर गारो लोगो को ईसाई शिक्षा देकर उन्हे सौम्य बनाया था। गारो इलाके के इस प्रयोग को ब्रिटिश लोग सदिया तथा उसके आसपास के नागा इलाके मे लागू करके नागा तथा आसपास के खामटी एव सिंगपो जाति के लोगो को शान्त करना चाहते थे। क्योंकि ब्रिटिश लोगो के चाय बागान इन लोगो के एरिया मे स्थापित किए गए थे और आए दिन इन के हमलों से चाय बागानो को उजाड कर वहां से भाग जाने की नौबत ब्रिटिश लोगो को आ पडी थी। चाय बागानों के मालिकों की मुसीबते देख कर, मेजर जेकिन्स ने जिस ने डेविड स्काट के बाद उत्तर पूर्वांचल के एजेंट के रूप मे पद भार सम्भाला था, कलकत्ते के सीरामपुर मिशन से अनुरोध किया था कि वे सदिया मे मिशनरी कार्यो को प्रारम्भ करे। सीरामपुर मिशन ने जेकिन्स को सलाह दी कि वह बर्मा मे कार्यरत "शान मिशन आफ अमेरिकन बापटिस्ट" को लिख कर मिशनरी लोगो को आमन्त्रित करें क्योकि उक्त मिशन ने शान प्रजाति के लोगों के बीच काम करते हुए अच्छा अनुभव हासिल किया है और चूंकि सदिया के आसपास रहने वाले जन जाति के लोग भी शान प्रजाति के हैं। उन दिनों खाटमी और सिंगपो आदि लोग इण्डियन शान कहलाते थे। जेकिन्स के अनुरोध पर बर्मा शान मिशन ने नाथन ब्राउन और आलिवर गट्टर को प्रतिनियुक्त किया। ये दोनों मिशनरी नदी मार्ग से मार्च 1836 को सदिया पहुचे और अपना कार्य प्रारम्भ किया। 1837 में मिल्स ब्रोनसन नामक एक और मिशनरी यहा पहुच गया। फिर क्या था धीरे-धीरे और मिशनरी आते रहे और स्कूल खोल कर ईसाइयत की शिक्षा के साथ-साथ सामान्य शिक्षा देने की व्यापक व्यवस्था की गई। इन मिशनरियो ने कहा-कहा स्कूल खोले, यतीमखाने खोले इस का विवरण अन्यत्र दिया गया है।* अतः उस की चर्चा यहा न करते हुए हम यहा यह देखेंगे कि किस तरह इन मिशनरियो ने अपनी जान को जोखिमो मे डाल कर अभूतपूर्व कार्य किया और कैसे शिक्षा प्रसार की नीव डाली।

सदिया मे सिंगपो लोगो को अपनी तरफ़ आकृष्ट करने के प्रयासो मे विफल ब्रोनसन ने अपनी बहन रोधा के साथ नोकते नागा लोगों के इलाके मे आकर नामसङ नामक स्थान पर स्कूल खोला। लेकिन यहा भी पहले विरोध हुआ, भिडत हुई। फिर भी ब्रोनसन ने हिम्मत न हारी। धीरे-धीरे नोक्ते सरदारो ने महसूस किया कि ईसाई शिक्षा लाभकारी है। वे अपने बच्चो को स्कूल भेजने लगे। बाद मे सरदारो के बच्चों के साथ सामान्य लोगो के बच्चे भी स्कूल मे भर्ती होने लगे। कुछ नागा लड़कियो को भी रोधा स्कूल में प्रवेश करा पाई। इन मिशनरियो के कार्यो मे धीरे-धीरे जो सफलता मिल रही थी, उससे खुश होकर सरकार भी शिक्षा के लिए कुछ रकम इन मिशनरियो को अनुदान मे देने लग गई।

* कृपया देखे, पूर्वोत्तर सीमा रेलवे, गुवाहाटी की मुख्य पत्रिका रेल भारती, वर्ष 4 अंक 1-2 (1982) मे प्रकाशित लेखक की रचना उत्तर पूर्वांचल मे धार्मिक स्थिति और बौद्ध धर्म (पृष्ठ 34-40)

इन मिशनरियो के द्वारा स्थापित व सचालित स्कूलो मे ईसाइयत की शिक्षा व सामान्य शिक्षा ये दोनो जुड़वें बच्चो के समान थी। इन दोनो का सम्प्रेषण मिशनरी लोग करते रहे। सामान्य शिक्षा के अन्तर्गत कुछ इलाको मे असमीया और कुछ इलाको मे बगाली भी पढाई जाती रही। नागा लोग महसूस करने लगे कि शिक्षा उन के लिए बहुत उपयोगी है, विशेषकर असमिया पढना सीखने से व्यापार धन्धो मे खरीद-फरोख्त मे उनको बडा फायदा हो रहा है। असमिया पढाने से मिशनरियो को दो सुविधाए होने लगी खास कर तब तक जब तक नागा भाषाए लिपियो मे अंकित न की जा सकी। असमिया के माध्यम से वे ईसाइयत की शिक्षा देकर उन्हे अपने धर्म मे दीक्षित कर सकते थे साथ ही अपने धर्म मे पूर्व दीक्षित असमिया ईसाइयो को अपने स्कूलो मे अध्यापक नियुक्त करके उन के द्वारा नागा भाषियो को शिक्षित करा सकते थे। ऐसे उत्साही धर्म के अनुयायियो के अलावा, सेना के कुछ सिपाई एव अन्य सरकारी महकमे मे कार्यरत लोगो ने भी मिशनरियो का हाथ बटाया। इन सब के फलस्वरूप नागा इलाके में धर्म का प्रचार व शिक्षा का प्रसार जोरो से होने लगा।

ब्रिटिश ईस्ट इंडिया कम्पनी अपनी सेना को लेकर अग्रिम मोर्चो मे जाती वहा के कबीलो के सरदारो को कब्जे मे करके वहा अपने "पुलिस आउट पोस्ट" कायम करती तो उन के पीछे मिशनरी लोग वहां पहुचते, स्कूल खोलते और शिक्षा का प्रबन्ध करते रहते। इस तरह 1857 तक अर्थात् कम्पनी सरकार से हिन्दुस्तान मे ब्रिटिश राज के सत्ता सम्भालने तक नाग भूमि के सुदूरवर्ती प्रान्तो तक मिशनरियो के कार्यकलाप फैल गए थे। 1857 के बाद एक तरफ से सरकार के खजाने से मिशनरी स्कूलो के लिए अनुदान मिलता रहा तो दूसरी तरफ सरकार ने भी शिक्षा विभाग के तहत सरकारी स्कूल खोले और 'इन्स्पेक्टर आफ स्कूल्स' के पदो का सर्जन किया।

इसी अवधि (1857 से 1900) मे मिशनरी स्कूलो के सचालन की नीति मे नए विचार सामने आए। नागा लोगो को असमिया भाषा पढाने की नीति पर प्रश्न चिह्न लगाए गए। यह आशका होने लगी कि असमिया हिन्दू लोगों की भाषा है। असमिया भाषा सिखाने से हिन्दू सस्कार छात्रो मे सकलित होते है। नागा लोग आदिम धर्म के अनुयायी है जिन के विचार हिन्दू धर्म के विचारो से मेल नही खाते। अत असमिया की पढाई बन्द कर दी जानी चाहिए। नागा लोगो को प्रारम्भिक शिक्षा उन की मातृभाषाओ मे दी जानी चाहिए। उन्ही की भाषाओ के माध्यम से उन्हे ईसाई धर्म की शिक्षा दी जानी चाहिए। इस के लिए इन भाषाओ को रोमन लिपि मे अकित करके बाइबिल का अनुवाद नागा भाषाओं मे करना आवश्यक है। प्रारम्भिक शिक्षा के बाद की शिक्षा अग्रेजी के माध्यम से होने की व्यवस्था करनी चाहिए।

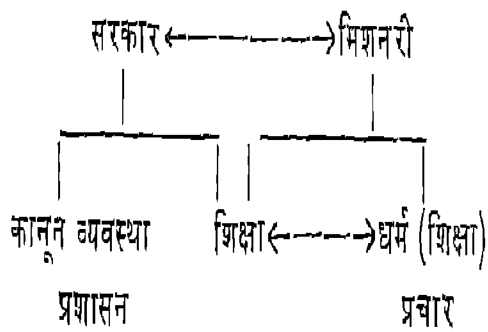
1874 मे असम को अलग राज्य का दर्जा देने से पहले ही, 1870 के आसपास 'अगामी' भाषा को लिपि मे अकित करने एव पुस्तके लिखने के प्रयास किए गए। 1874 के बाद आसाम के चीफ कमीश्नर चार्लेस इलियट की सिफारिश पर रेवरेंड एस डब्ल्यू रिवेन बर्ग और उनकी पत्नी ने अगामी सीखकर अंगामी भाषा मे पुस्तके लिखी तो अगामी 4 स्कूलो मे पढाई जाने लगी। तब से अधिक सख्या मे छात्र स्कूलों मे आने लगे।

1876-78 के बीच 'आओ' भाषा लिपिबद्ध की गई। मिशनरी रेवरेड ई० डब्ल्यू० क्लार्क ने अपनी पत्नी से मिलकर आओ नागा को रोमन मे लिप्यतरित किया। आपने आओ भाषा मे साहित्य की रचना की, पाठ्यपुस्तकें तैयार की, कोश तैयार किया, धार्मिक पुस्तकों का अनुवाद किया। आओ लोगों के इलाको मे आप ने आठ स्कूल चलाए जिन मे एक स्कूल का सचालन आओ महिला सभालती थी। अपने इस अचल के 42 वर्षो की सेवा काल मे क्लार्क ने अंगामी एव 'लोथा' भाषाओं मे भी काम किया।

अन्य नागा भाषियो की तुलना मे लोथा भाषी अधिक विद्रोही माने जाते रहे। ऐसे विद्रोहियो के इलाके मे अनेक जोखिमो को बर्दाश्त करते हुए रेवरेंड विट्टर और उनकी पत्नी ने स्कूल स्थापित कर उनका संचालन किया और लोथा भाषा में पाठ्यपुस्तको के निर्माण करने के साथ लोथ व्याकरण लिखा जो काफी समय तक एक मात्र प्रामाणिक ग्रथ माना जाता रहा। रेवरेंड एफ० हृग्गई ने भी लोथा इलाके मे अच्छा कार्य किया।

इन मिशनरियो के अथक प्रयासो के कारण शिक्षा का कार्य बढता गया और 1898 तक आते-आते नागा लोग इस योग्य बन गए कि वे अपने स्कूलो का सचालन समेत सारा काम खुद सम्भाल सकें।

उस समय मुख्य रूप से उन्नीसवी सदी मे उत्तर पूर्वांचल के जन जाति इलाके मे विशेषकर नागा प्रदेश मे ब्रिटिश प्रशासन और ईसाई मिशनरियो ने एक दूसरे के सहयोग से शिक्षा का जो प्रसार किया वह ऐतिहासिक महत्व का रहा है। शिक्षा प्रसार के कार्य मे उत्तरदायित्व प्रशासन का है या मिशनरियो का, यह विवाद हालाकि बीसवी शताब्दी के शुरू मे भले ही उठा हो, और प्रशासन चलाने मे सरकार की काबलियत इस बात को लेकर आके जाने की नौबत आ पड़ी थी कि वह मिशन से सहायता लेने मे कितनी काबिल है, लेकिन उन्नीसवीं सदी के अन्त तक दोनो की जो स्थिति थी वह निम्नलिखित आरेख के माध्यम से समझाया जा सकता है



दोनो के इस सुहृद-भाव एवं सहयोग के कारण ही उन्नीसवी सदी मे नागालैंड मे शिक्षा के प्रसार की जो नीव डाली गई थी, वह बहुत मजबूत थी, जिस की नीव पर अवलबित हो कर नागालैंड शिक्षा के क्षेत्र मे कीर्तिमान स्थापित करने मे जुटा हुआ है।

उत्तर प्रदेश में शिक्षा के विकास कार्यक्रम

प्रो० के० के० सक्सेना

शिक्षा विभाग
राजकीय स्नातकोत्तर महाविद्यालय, गोपेश्वर
चमोली-246 401 (उ० प्र०)

सन् 1986 की राष्ट्रीय शिक्षा नीति आजादी के बाद के शिक्षा के इतिहास में एक महत्वपूर्ण कदम है। इसका उद्देश्य राष्ट्र की प्रगति को बढ़ाना तथा सामान्य नागरिकता व सास्कृतिक और राष्ट्रीय एकता की भावना को सुदृढ करना है। इसके अनुसार भारत सरकार के मार्गदर्शन मे ऐसे पाठ्यक्रमों एव विधियो का प्रयोग किया जा रहा है जिसमे कि छात्रो मे नेतृत्व, राष्ट्रीय एकता की भावना, मौलिक चिन्तन तथा प्रयोग की क्षमता विकसित हो सके ताकि वे अपने पैरो पर खड़े हो सके तथा जीवकोपार्जन करते हुए आज के तनावपूर्ण वातावरण में स्वतत्र रूप से अपने व्यक्तित्व का समयबद्ध एव समुचित विकास कर सकें।

राष्ट्रीय शिक्षा नीति का एक मूल मत्र यह है कि प्रत्येक छात्र एक निश्चित स्तर तक बिना किसी जातपात, धर्म या लिंग भेद के लगभग एक जैसी शिक्षा प्राप्त कर सके। इस लक्ष्य की प्राप्ति के लिए सरकार उपयुक्त रूप से वित्तीय सहायता देकर अनेक कार्यक्रमो की शुरूआत कर रही है। इसके अनुसार सामान्य स्कूल प्रणाली को क्रियान्वित करने के लिए प्रभावी कदम उठाने की व्यवस्था है।

शिक्षक प्रशिक्षण कार्यक्रम

मानव ससाधन विकास मंत्रालय, भारत सरकार ने इसके अन्तर्गत प्रति वर्ष 5 लाख अध्यापको के लिए बृहद विद्यालयो मे अभिनवी कार्यक्रमो को लागू किया है, जिसका उद्देश्य शिक्षको को शिक्षक अधिगम प्रक्रिया मे उनके दायित्व का बोध कराना है। वर्ष 1986 मे उत्तर प्रदेश मे प्राइमरी स्तर के 126 जनपदीय प्रशिक्षण केन्द्रों पर लगभग 52000 तथा माध्यमिक स्तर के 108 प्रशिक्षण केन्द्रों पर 19860 शिक्षक प्रशिक्षित किए गए। वर्ष 1988 में प्राइमरी स्तर के 125 तथा माध्यमिक स्तर के 200 केन्द्रो पर प्रशिक्षण कार्यक्रम सचालित किया गया।

गांधीजी की बेसिक शिक्षा साधनों के अभाव में और क्रियान्वयन पक्ष कमजोर होने के कारण असफल हो गई। इसके पश्चात् उद्योग शिक्षा, मशीनों के रख-रखाव ठीक न होने, उचित देख-भाल के अभाव में, उद्योग शिक्षकों के वेतन-भत्ते अच्छे न होने तथा धन के अभाव में असफल हो गई। इसके पश्चात् कार्यानुभव सीखो-कमाओ योजना के अन्तर्गत बालक की श्रम के प्रति निष्ठा जगाकर, फैक्टरियों में ले जाकर या उद्योग विशेषज्ञों को विद्यालय में बुलाकर छात्रों के कौशल में वृद्धि कर स्वावलम्बी होने पर बल दिया गया।

माध्यमिक शिक्षा

1. समाजोपयोगी उत्पादक कार्य

राष्ट्रीय शिक्षा नीति के सफल कार्यान्वियन हेतु यह आवश्यक है कि नई शिक्षा प्रणाली भारतीय समाज की आवश्यकताओ के अनुरूप हो जिसमे किसी उत्पादन शिल्प के माध्यम से शिक्षा दी जाए। शिक्षा प्रणाली ऐसी हो कि जब बालक पढ़-लिखकर निकले तो वह स्वयं जीविकोपार्जन करने में सक्षम हो।

गांधीजी की बेसिक शिक्षा धन के अभाव मे और क्रियान्यवन पक्ष कमजोर होने के कारण असफल हो गई। इसके पश्चात उद्योग शिक्षा, मशीनों के रख-रखाव ठीक न होने, उचित देख-भाल के अभाव में, उद्योग शिक्षकों के

वेतन भत्ते अच्छे न होने तथा धन के अभाव मे असफल हो गई। इसके पश्चात् कार्यानुभव सीखो-कमाओ योजना के अन्तर्गत बालक की श्रम के प्रति निष्ठा जगाकर, फैक्टरियो मे ले जाकर या उद्योग विशेषज्ञो को विद्यालय मे बुलाकर छात्रो के कौशल मे वृद्धि कर स्वालम्बी होने पर बल दिया गया।

कोठारी शिक्षा आयोग तथा ईश्वर भाई पटेल कमेटी रिर्पोट मे समाजोपयोगी उत्पादन कार्य शिक्षा का अभिन्न अग बनाने की संस्तुति कराई गई, रिर्पोट के अनुसार इस प्रकार के कार्य को माध्यमिक शिक्षा स्तर पर कुल समय का 18% मूल्य भार देने की सिफारिश की गई। ऐसे कार्य भौतिक उत्पादन के रूप मे भी हो सकते है तथा सेवाओं के रूप मे भी। समाज के लिए किया गया कार्य भी उत्पादन कार्य है। इसके चयन के लिये कुछ क्षेत्रो को सुझाया गया है, जैसे, 1 शारीरिक स्वच्छता एव स्वास्थ्य, 2. भोजन, 3 आवास, 4. वस्त्र, 5 सास्कृतिक एव मनोरंजन कार्यक्रम, 6 सामुदायिक कार्य एव समाज सेवा, 7. उद्योग।

अब देखना यह है कि प्रदेश किस प्रकार इस योजना को सफल बनायेगे। यदि समाजोपयोगी उत्पादन कार्य एव समाज सेवा को 18% मूल्य भार दिया गया तो अन्य विषयो के अध्ययन एव माग को देखते हुए फिलहाल अधिक है। इस लिए इसे 10 प्रतिशत तक ही सीमित रखने की आवश्यकता है। यदि इसे मात्र औपचारिक शिक्षा का अग बनाया गया तो पुन· उद्योग शिक्षा की तरह यह भी मात्र शिक्षण कार्य ही बन कर रह जाएगा। राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसधान और प्रशिक्षण परिषद्, नई दिल्ली ने अपने दस वर्षीय पाठ्यक्रम की रूपरेखा मे लिखा है कि यदि स्कूल की दुनिया और कर्म की दुनिया के मध्य की खाई को पाटा न गया तो आधुनिक तकनीकी विकास और भविष्य में समाज के अधिकाधिक तकनीकी विकास पर निर्भर होने की सम्भावना के कारण यह खाई और भी बढ जाएगी। कर्म की प्रक्रिया और शिल्प परिवर्तित हो रहे हैं इसलिए छोटी उम्र में ही बालको को इससे परिचित कराना होगा। उच्चतर माध्यमिक स्तर पर जो भी कार्य हो वे लाभ पर चलने चाहिएं। इसलिए आवश्यकता है कि उन कार्यों को ही विद्यालय में चलाया जाए, जो वहा के समुदाय मे अधिक लोकप्रिय हो। इससे छात्रो की कार्य कुशलता बढेगी और वे अपने भावी जीवन मे इनमे कुछ को रोजगार के रूप मे चलाने के लिए तैयार हो सकेगे।

समाजोपयोगी उत्पादन कार्य एव समाज सेवा शिविर के दौरान अधिकाश समय खाना बनाने मे व्यतीत न करके बालकों की प्रवृत्ति की ओर ध्यान देने की अधिक आवश्यकता है। कच्चा माल कहा से प्राप्त हुआ उसकी लागत क्या है, किस विधि से अच्छा माल तैयार हो, निर्मित वस्तु का बाजार कहा है, उसका विक्रय मूल्य क्या है। कुछ मुनाफा भी आवश्यक हो ताकि छात्रो का आकर्षण बढ़े। मुनाफा छात्रो मे वितरित कर दिया जाए।

उत्तर प्रदेश मे माध्यमिक शिक्षा परिषद् ने समाजोपयोगी उत्पादन कार्यों मे कुछ शिल्पों की सूची दी है। जैसे कताई, बुनाई, काष्ठ, चर्म, धातु-शिल्प, सिलाई, रफू, रगाई तथा छपाई, मूर्ति कला, मत्स्य, मधु-मक्खी तथा मुर्गी पालन, साग-सब्जी उत्पादन, फल सरक्षण, रेशम तथा टसर का काम, सुतली तथा टाटपटी का काम, हाथ से कागज बनाना, फोटोग्राफी, रेडियो मरम्मत, चाक तथा मोमबत्ती बनाना, कालीन तथा दरी का निर्माण, फलो तथा सब्जियों की पौध तैयार करना, लकड़ी या मिट्टी के खिलौनो का निर्माण, बेकरी तथा कन्फेक्शनरी का काम, उपयुक्त सुविधा होने पर कोई स्थानीय प्रचलित कार्य।

इन सभी कार्यो के प्रशिक्षण के लिए पीपुल्स कालेज नैनीताल में प्रदेश के प्रत्येक जनपद से 26 अध्यापकों का चयन उनकी रुचि के अनुसार करके प्रशिक्षित किया गया है। भविष्य मे प्रदेश के लगभग 1500 अध्यापक इससे प्रशिक्षित हो जायेगे। यही अध्यापक विद्यालय मे जाकर छात्रों को प्रशिक्षण प्रदान करेगे। वर्ष 1987 मे प्रदेश के 71 सन्दर्भ केन्द्रों में इस कार्य को प्रभावी ढग से सचालित करने के उद्देश्य से प्रत्येक माध्यमिक स्तर के विद्यालय को 17,000 रु० तथा बेसिक स्तर के प्रत्येक दीक्षा विद्यालय को 10,000 रु० का अनुदान स्वीकृत किया गया। रचनात्मक विद्यालय लखनऊ तथा राजकीय बेसिक ट्रेनिंग कालेज वाराणसी में 200-200 अध्यापक/अध्यापिकाओं को विभिन्न व्यवसायक केन्द्रों मे प्रशिक्षित किया जा रहा है।

2. नैतिक शिक्षा प्रशिक्षण योजना

एक स्वस्थ समाज की रचना के लिए छात्रों के प्रारम्भिक जीवन से ही नैतिक मूल्यों की स्थापना करना आवश्यक है। इस उद्देश्य से प्रत्येक माध्यमिक विद्यालय मे नैतिक शिक्षा का पाठ्यक्रम सम्मिलित कर दिया गया है। वही शिक्षक, अधिकारी एव अभिभावक नैतिक मूल्यो की प्रतिष्ठा मे योगदान कर सकता है, जो स्वय नैतिक आचरण रखता है। नैतिक मूल्यो की स्थापना तथा छात्रो के चरित्र निर्माण की प्रक्रियाओ से अवगत कराने के उद्देश्य से उत्तर प्रदेश शिक्षा विभाग ने अपने अधिकारियो को शान्तिकुन्ज हरिद्वार मे पुनर्बोधात्मक शिक्षण प्रदान करने की व्यवस्था की है। राज्य के राजकीय इण्टर कालेज एव उच्चतर माध्यमिक विद्यालयो के प्रधानाचार्यों को पांच दिवसीय नैतिक शिक्षा का पुनर्बोधात्मक प्रशिक्षण दिया जा रहा है। शान्तिकुन्ज हरिद्वार मे 710 प्रधानाचार्यों को प्रशिक्षण दिया जा चुका है।

मासिक शिक्षा प्रशिक्षण के अन्तर्गत 2800 शिक्षको को स्काउट गाइड के तीन केन्द्रो शातलाखेत, अल्मोडा, सी० पी० आई० इलाहाबाद तथा शान्तिकुन्ज हरिद्वार मे प्रशिक्षण दिया गया। 1988 मे 200 सन्दर्भ केन्द्रो का चयन किया गया जिनमे 2000 विद्यालयो के 30,000 अध्यापकों को प्रशिक्षित किया गया।

3. विद्यालय संकल

1986 की राष्ट्रीय शिक्षा नीति के कार्यकलापो को सफल बनाने के लिए विद्यालय संकुल की आवश्यकता समझी गई। कोठारी आयोग द्वारा शिक्षा मे गुणात्मक सुधार और उन्नयन के लिए उत्तर प्रदेश के माध्यमिक विद्यालयो मे विद्यालय सकुल की स्थापना की गई ताकि हमारे विद्यालय प्रजातांत्रिक ढग से आपसी सहयोग तथा समानता के आधार पर एक दूसरे से सम्बद्ध होकर शैक्षिक उन्नयन कार्यक्रमो पर विचार-विमर्श कर सके, अपनी समस्याओं का अध्ययन करके अपने सीमित ससाधनो का अधिकतम उपयोग कर सके तथा कार्यकलापो को एक-दूसरे की सहायता से क्रियान्वित कर सकें। ऐसे विद्यालय सकुल एक केन्द्रीय माध्यमिक विद्यालय का कार्य करते हैं। तथा आपसी सहयोग, मार्ग-दर्शन, निर्देशन, मूल्याकन पर्यवेक्षण तथा सुधार योजना के साथ-साथ ये विद्यालय अच्छे पुस्तकालय तथा शैक्षिक उपकरण साज-सज्जा का प्रबन्ध भी करेंगे।

4. अभिभावक, अध्यापक एसोसिएशन

1986 की राष्ट्रीय शिक्षा नीति के अनुसार माध्यमिक शिक्षा स्तर पर उपयुक्त पाठ्यक्रम द्वारा विद्यार्थियों मे चेतन रूप से सास्कृतिक सामाजिक सस्कार डालने के लिए उत्तर प्रदेश में अभिभावक अध्यापक एसोसिएशन का गठन किया गया है, जो प्रबन्ध समिति एवं प्रधानाचार्य को सस्था के सुचारु रूप से सचालन के लिए परामर्श एवं सहयोग देगी। इससे सस्था और स्थानीय समाज के आपसी सम्बन्धो को बढ़ावा मिलेगा। साथ ही सस्था की समस्याओ की जानकारी कर भौतिक, आर्थिक तथा नैतिक सहयोग से उनको दूर करने की कोशिश की जाएगी।

5. सामुदायिक गायन कार्यक्रम

नई शिक्षा नीति में राष्ट्रीय एकता को सुदृढ बनाने पर बल दिया गया है। इस लक्ष्य की पूर्ति के लिए सरकार ने सामुदायिक गायन के द्वारा अनेको भाषाओं मे ऐसे गीतो को बढावा देने के लिए, जिनमे राष्ट्र के शुभ का सन्देश निहित हो, कार्यक्रम बनाया है। राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसधान और प्रशिक्षण परिषद् ने अपने विशेषज्ञो द्वारा प्रशिक्षण देना आरम्भ कर दिया है।

उत्तर प्रदेश मे प्रत्येक जनपद से दो अध्यापकों को राजकीय जुबली इण्टर कालेज लखनऊ मे अक्टूबर 1987 मे तथा प्रत्येक जनपद के एक अध्यापक को राजकीय सी० पी० आई० इलाहाबाद मे दिसम्बर 1987 मे प्रशिक्षण दिया गया। जनवरी 1988 मे प्रदेश में प्रत्येक जनपद मे इस कार्यक्रम को प्रभावी ढग से लागू करने के लिए शिविर आयोजित किए गए। प्रदेश के प्रत्येक माध्यमिक विद्यालय मे 'समूह गायन' नामक पुस्तक उपलब्ध कराई गई। इस पुस्तक मे 15 भारतीय भाषाओं मे रचित राष्ट्रीय गीत हैं। 1988 मे प्रदेश के 5000 अध्यापकों को प्रशिक्षित किया गया। 12-10-88 को लखनऊ में 10,000 छात्र/छात्राओ ने सामूहिक गायन कार्यक्रम

प्रस्तुत किया । माध्यमिक विद्यालयों के शिक्षकों को त्रिभाषा सूत्र के लिए भाषा विशेष मे प्रशिक्षण सेन्ट्रल इस्टीट्यूट आफ इडियन लैंगुजैज मे दिया जा रहा है ।

6 माध्यमिक शिक्षा के व्यवसायीकरण की योजना

यह योजना सरकार की सहायता से 1987-88 मे प्रारम्भ की गई। योजना के प्रथम चरण मे 200 माध्यमिक विद्यालयो मे 4 ट्रेड प्रति विद्यालय पर लगभग 8 करोड 30 लाख का अशदान प्राप्त हुआ।

7. अखिल भारतीय पंचम शैक्षिक सर्वेक्षण 1986

इसके अन्तर्गत प्रदेश मे राज्य सर्वेक्षण अधिकारी सहित, पदाधिकारियो का चयन किया गया तथा 1989 तक उनके वेतन भत्ते, कार्यालय व्यय, मुद्रण तथा प्रकाशन पर 31 लाख रुपए व्यय किए गए और राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसधान और प्रशिक्षण परिपद् को 157 सर्वेक्षण सारणिया उपलब्ध कराई गई ।

प्रारम्भिक शिक्षा

संविधान की धारा 45 के अन्तर्गत 6-14 आयु वर्ग के बाल/बालिकाओं को अनिवार्य शिक्षा दिए जाने का संकल्प किया गया है। इसके अन्तर्गत प्रदेश के ·00 व्यक्तियो की आबादी एव 1-1/2 कि० मी० की परिधि मे एक प्राइमरी स्कूल तथा 800 की आबादी तक 3 कि० मी० की परिधि मे एक जूनियर हाई स्कूल की सुविधा विशेष अभियान द्वारा इस आयु के अधिकाधिक बालको को स्कूल मे प्रविष्ट करना तथा विद्यालय मे साज-सज्जा और उपकरण उपलब्ध कराना, निशुल्क शिक्षा, छात्र वृत्तियो एवं युनीफार्म का लक्ष्य रखा गया ।

उत्तर प्रदेश मे वित्तीय वर्ष 1988 मे 207, 1989 मे 225 प्राइमरी स्कूल खोले गए। 1990 मे 314 प्राइमरी स्कूल खोलना प्रस्तावित है । वित्तीय वर्ष 1988 मे 78 तथा 1989 मे 70 सीनियर बेसिक स्कूल खोले गए। 1990 मे 83 सीनियर बेसिक स्कूल खोलना प्रस्तावित है ।

1987-88 तक 1 से 5 तक प्राइमरी स्तर के 6 से 11 वय वर्ग के स्कूल जाने वाले छात्र/छात्राओ की संख्या 37.16 लाख थी । जो 1988-89 मे 37 35 लाख तक बढने का अनुमान है । तथा अनुसूचित जाति के छात्र/छात्राओ की नामाकन सख्या 1987-88 मे 6.24 लाख से बढ कर 1988-89 मे 6 80 लाख का अनुमान है।

इन विद्यालयो मे आपरेशन ब्लैक बोर्ड योजना लागू की गई, जिसके अन्तर्गत विद्यालय मे दो कक्षा कक्ष की सुविधा दो श्यामपट्ट, पाच रोलर बोर्ड, खेलने के लिए रिंग तथा कूदने की रस्सी तथा बालोपयोगी 200 पुस्तकें उलपब्ध होगी । इसके अन्तर्गत 1988-89 मे अतिरिक्त अध्यापकों की नियुक्ति के लिए 3 करोड 27 लाख रुपए की मांग की गई है ।

अनौपचारिक शिक्षा कार्यक्रम के अन्तर्गत प्राइमरी स्तर पर ज्ञानदीप भाग-1 व 2 नामक पाठ्य पुस्तके दी गई । जिनमे भापा, सामान्य ज्ञान, समाजोपयोगी उत्पादक कार्य, पर्यावरण, जन-सख्या, वानिकी, आदि विपयो का ज्ञान दिया गया । इसके अतिरिक्त शिक्षा केन्द्रो मे निशुल्क पाठ्य पुस्तकें, अभ्यास पुस्तिकाए, पेंसिल, स्लेट, आदि छात्रो को दी जाती हैं। इसके अन्तर्गत मण्डल मे विशेष कार्य अधिकारी तथा स्टाफ, प्रत्येक विकास खण्ड मे एक परियोजना अधिकारी तथा जिला स्तर पर जिला अनौपचारिक शिक्षा अधिकारी नियुक्त किए गए हैं। प्रदेश मे 34,320 अनौपचारिक शिक्षा केन्द्रो को 333 परियोजनाओ मे बाटा गया है। प्रत्येक मे 100 से 105 तक शिक्षा केन्द्र सम्बद्ध किए गए है। अनौपचारिक शिक्षा के प्रत्येक केन्द्र पर 25 प्रवेश स्थान रखे गए है। वर्ष 1988-89 मे प्राइमरी स्तर पर 2 लाख 68 हजार बालक तथा 5 लाख 90 हजार बालिकाओ का नामाकन किया गया । बच्चो के स्कूल जाने के लिए यह आवश्यक है कि विद्यालयो की धारण क्षमता बढे । वर्ष 1987-88 मे 3315 प्राइमरी तथा 374 सीनियर बेसिक स्कूलो मे बेसिक शिक्षा निदेशालय के शिविर कार्यालय हेतु 31 लाख रुपए की लागत से भवन निर्माण किया जा रहा है ।

निर्बल वर्ग के बच्चो को प्रोत्साहन देने के लिए निशुल्क पुस्तकें तथा स्कूल पोशाक देने की योजनाएं हैं। वर्ष 1987-88 मे पर्वतीय क्षेत्र के 13,328 छात्रों को निशुल्क पाठ्य पुस्तके देने एव 873 सीनियर बेसिक स्कूलों

मे पाठ्य पुस्तक बैंक स्थापित करने हेतु अनुदान दिया गया। बालको को शारीरिक स्वास्थ्य तथा मानसिक क्षमता प्रदान करने के लिए 1987-88 मे बालाहार योजना के अन्तर्गत 115 लाख एव पुष्टाहार योजना के अन्तर्गत 36,700 को लाभान्वित किया गया। गर्भवती तथा धात्री माताओ को उनकी स्थिति देखते हुए सम्प्रति शिक्षा विभाग द्वारा विशेष पुष्टाहार योजना से प्रदेश के 15 जनपदो मे विभागीय स्रोतों से लाभान्वित कराया जा रहा है।

इसके अतिरिक्त ग्रामीण क्षेत्र से कक्षा 5 उत्तीर्ण छात्रो को नवोदय विद्यालयो मे कक्षा 6 मे प्रवेश परीक्षा द्वारा भरती करके छात्रावास की सुविधा उपलब्ध कराई जाती है। तथा शिक्षा परिषद् उ० प्र० द्वारा सचालित हाई स्कूल तथा इण्टर परीक्षा मे सम्मिलित होने वाले परीक्षार्थियों के शैक्षिक स्तरोन्नयन एव परीक्षा प्रणाली अभिनवीनीकरण के उद्देश्य से पत्राचार शिक्षा सस्थान उ० प्र० को 1988-89 में आयोजनेतर धनराशि 61 लाख 81 हजार, आयोजनागत 65 लाख, आयोजनागत पर्वतीय क्षेत्र मे 15 लाख रुपया व्यय हुए। तथा 1989-90 मे तीनो मदो पर 1 करोड 63 लाख आय-व्यय का अनुमान है।

विज्ञान शिक्षा के विकास के लिए 1989-90 मे 6000 तथा 1990-91 मे 1500 किट बनाने का लक्ष्य रखा गया है। वैज्ञानिक तकनीकी प्रयोग कार्यक्रम के अन्तर्गत लगभग 22,000 प्राथमिक विद्यालयो को टू-इन-वन देने के लिए सरकार से 22 लाख रुपए की स्वीकृति प्राप्त हुई है। प्रदेश के 1792 सीनियर बेसिक विद्यालयों को रगीन टी० वी० उपलब्ध कराने का प्रस्ताव है। विकलागो की शिक्षा के लिए 1987-88 मे 9 लाख 55 हजार 400 रुपए की स्वीकृति प्रदान की गई है।

विनोदप्रिय छात्रों एवं छात्राओं के व्यक्तित्व विशेषक का तुलनात्मक अध्ययन

डा० गोविन्द सिंह राठौर

राजकीय इन्टर कालेज
नैनीताल (उत्तर प्रदेश)

डॉ० (कु०) आभा रानी बिष्ट

रीडर
शिक्षा सकाय, कुमायूं विश्वविद्यालय परिसर
अल्मोडा (उत्तर प्रदेश)

विषयाध्यापक कक्षा के सभी विद्यार्थियो को एक ही पाठ्य-क्रम से अपने पाठ का विकास करते हुए पढ़ाता है लेकिन इस समानता के बाद भी कक्षा मे विभिन्न प्रकार के व्यक्तित्व के विद्यार्थी होते हैं। इन विद्यार्थियों मे से कुछ विनोदी प्रकृति के होते हैं और अपनी इस प्रकृति के कारण उनकी पहचान कक्षा में अलग होती है, जबकि विद्यालय सभी विद्यार्थियो के सामाजिक, सास्कृतिक एव शैक्षिक आदि विकास में समान योगदान देता है।

विनोदप्रिय विद्यार्थी जोकर, ठिठोलिए, हसी के फव्वारे छोड़ने वाले और प्राय: सदा प्रसन्न रहते हैं। समय-समय पर अपने सहपाठियो को हंसाते रहते हैं। लेकिन ऐसे विद्यार्थियो की सख्या कक्षा मे बहुत कम होती है। ऐसे व्यक्तित्व वाले विद्यार्थी कक्षा व विद्यालय में चचल व चतुर होते हैं। लेकिन विद्यालय मे सभी विद्यार्थी ऐसे व्यक्तित्व के नही होते हैं। क्योंकि प्रकृति से ही व्यक्ति का व्यक्तित्व भिन्न होता है। परन्तु ऐसे व्यक्तित्व के निर्माण में सामाजिक वातावरण व शैक्षिक पृष्ठभूमि सहायक रही है।

अब प्रश्न उठता है कि विद्यालयी परिवेश मे अध्ययनरत छात्रों एव छात्राओ के विनोदी व्यक्तित्व मे क्या अन्तर है। इस सन्दर्भ मे विदेशो मे तो अध्ययन किए गए (एन्ड्रोज 1943, कैटिल एण्ड लूर्वस्काय 1947, ए, बी); अभी तक कुमायू क्षेत्र मे कोई भी इस प्रकार का शोध कार्य नही किया गया है। प्रस्तुत शोध कार्य मे लेखक ने कुमायू क्षेत्र के विद्यालयी परिवेश में अध्ययनरत छात्रो एव छात्राओ के रसिक व्यक्तित्व की यथार्थता को जानने का प्रयास किया है।

उद्देश्य

प्रस्तुत शोध कार्य के निम्नलिखित उद्देश्य हैं—

1 कक्षा मे से विनोदप्रिय छात्रो एवं छात्राओ की पहचान करना।

2 विनोदप्रिय छात्रों एव छात्राओं के व्यक्तित्व विशेषक का तुलनात्मक अध्ययन करना।

परिकल्पना

विनोदप्रिय छात्रो के व्यक्तित्व विशेषक के मध्य कोई सार्थक सांख्यिकीय अन्तर नही है।

न्यादर्श

प्रस्तुत शोध कार्य हेतु कुमायू क्षेत्र (नैनीताल नगर, हल्द्वानी उपनगर, पिथौरागढ नगर, बेरीनाग उपनगर) के माध्यमिक स्तर के विद्यालयो में अध्ययनरत कक्षा 9 एवं 10 के विद्यार्थियो को न्यादर्श के रूप मे चुना गया। इसके लिए 6 बालकों तथा 6 बालिकाओ के इन्टरमीडिएट कालेजों में से 198 (108 छात्र एव 90 छात्रायें) विद्यार्थियो को समाजमितीय प्रयोग विधि से चुना गया।

उपयुक्त उपकरण

प्रस्तुत शोध कार्य मे लेखक द्वारा निर्मित समाज-मितीय प्रयोग से विनोदी विद्यार्थियो का चुनाव किया

गया। चुने हुए विद्यार्थियों के लिए डा० एम० डी० कपूर द्वारा निर्मित "जूनियर-सीनियर हाई स्कूल व्यक्तित्व प्रश्नावली" (हिन्दी) को उपयोग में लाया गया।

प्रयुक्त सांख्यिकी

छात्रों एवं छात्राओं के व्यक्तित्व विशेषक की तुलना करने के लिए माध्य व मानक विचलन ज्ञात किया गया। ज्ञात करने के लिए "टी टेस्ट" का प्रयोग किया गया।

प्रदत्तों का विश्लेषण एवं परिणाम

तालिका 1 का अवलोकन करने से ज्ञात होता है कि विनोदी छात्र एवं छात्राओं के व्यक्तित्व विशेषक ए०, बी०, एफ०, जी०, आई०, क्यू०-2, क्यू०-3 तथा क्यू-4 में सार्थक अन्तर पाया गया, जबकि इन छात्रों एवं छात्राओं के व्यक्तित्व विशेषक सी०, डी०, ई०, एच०, जे० तथा ओ० में कोई सार्थक अन्तर नहीं है।

सारणी 1

विनोदी छात्रों एव छात्राओ के व्यक्तित्व विशेपक की तुलना

व्यक्तित्व विशेषक	विनोदी छात्र संख्या-108		विनोदी छात्राएं संख्या-90		टी	सार्थकता
	मध्यमान	मानक विचलन	मध्यमान	मानक विचलन		
ए	5 31	1 87	4 80	1.83	2.68	0 01
बी	3.55	1 65	5.17	2 09	9.52	0.01
सी	4 82	1.82	4 80	1 61	0 14	निरर्थक
डी	6.34	1 77	6 12	2.04	1 29	निरर्थक
ई	5 01	1.76	5 05	2 01	0.23	निरर्थक
एफ	5 20	1.76	6.13	2 22	5.47	0.01
जी	4.81	2.06	4 32	2 14	2.88	0.01
एच	4.78	1.73	4 60	1.80	1.05	निरर्थक
आई	5.96	1.83	5 61	2.18	2.05	0 05
जे	5 11	1.87	5.05	1.80	0.35	निरर्थक
ओ	5.32	1.66	5.42	1.60	0 78	निरर्थक
क्यू-2	4.69	1.68	4.06	1.85	3.70	0.01
क्यू-3	3 47	1.83	4.34	1.76	2.64	0.01
क्यू-4	5.70	1 86	6.18	1.84	2.82	0.01

मुख्य निष्कर्ष

1 व्यक्तित्व विशेषक ए मे विनोदी छात्राओ की तुलना मे विनोदी छात्रो का झुकाव अतिस्नेही एव बहिर्मुखी होने की ओर पाया गया।

2 व्यक्तित्व विशेषक बी के बौद्धिक क्षेत्र मे विनोदी छात्रो की अपेक्षा विनोदी छात्राए बौद्धिक दृष्टि से अधिक क्षमतावान पायी गयी।

3. व्यक्तित्व विशेषक सी के संवेगात्मक स्थिरता की दृष्टि से विनोदी छात्रो व छात्राओ मे कोई सार्थक अन्तर नही पाया गया।

4 व्यक्तित्व विशेषक डी मे विनोदी छात्रो व छात्राओ की उत्तेजनशीलता मे भी कोई सार्थक अन्तर नही पाया गया।

5 ई व्यक्तित्व विशेषक मे विनोदी छात्रो व छात्राओ मे कोई सार्थक अन्तर नही है।

6. एफ व्यक्तित्व विशेषक मे विनोदी छात्रो की तुलना मे विनोदी छात्राए अधिक उत्साही, आवेगी तथा विनोदी पायी गयी।

7 विनोदी छात्राओं की अपेक्षा विनोदी छात्र व्यक्तित्व विशेषक जी मे मजबूत उच्च आत्मशक्ति के पाए गए।

8 एच व्यक्तित्व विशेषक में विनोदी छात्रो एव छात्राओ में कोई सार्थक अन्तर नही पाया गया।

9 व्यक्तित्व विशेषक आई मे मन या विचारो की दृष्टि से औसत स्तर होते हुए भी विनोदी छात्राओ की तुलना मे विनोदी छात्र अधिक कोमल स्वभाव एव अत्यधिक सरक्षित पाए गए।

10. जे व्यक्तित्व विशेषक मे विनोदी छात्र एव छात्राओं में कोई सार्थक अन्तर नही है।

11. विनोदी छात्रो व छात्राओ के ओ व्यक्तित्व विशेषक मे कोई सार्थक अन्तर नही पाया गया।

12. व्यक्तित्व विशेषक क्यू-2 में विनोदी छात्राओं की तुलना मे विनोदी छात्रों का झुकाव आत्मनिर्भर स्व-निर्णय चाहना एव साधन पूर्ण होने की ओर पाया गया।

13 व्यक्तित्व विशेषक क्यू-3 मे छात्रो की तुलना में विनोदी छात्राए अधिक नियन्त्रित, सामाजिक रूप से व्यवस्थित, आत्मानुशासित, बाध्यकारी एव उच्च स्वत्वबोध नियन्त्रण वाली पायी गयी।

14 व्यक्तित्व विशेषक क्यू-4 मे विनोदी छात्रो की तुलना मे विनोदी छात्राए अधिक तनावपूर्ण, निराश एव शीघ्र क्रोधित होने वाली पायी गयी।

निष्कर्षसार

पूर्व आकलित परिकल्पना व्यक्तित्व विशेषक के क्षेत्र मे आशिक रूप से निरस्त की जाती है। सक्षिप्त निष्कर्ष निम्नवत् हैं

1 व्यक्तित्व विशेषक बी०, एफ०, क्यू-3 एव क्यू-4 के निष्कर्ष से विनोदी छात्रों की तुलना मे विनोदी छात्राए अधिक बौद्धिक क्षमतावान, अधिक उत्साही, विनोदी, अधिक नियन्त्रित, सामाजिक रूप से व्यवस्थित, आत्मानुशासित, उच्च स्वत्वबोध नियन्त्रण, अधिक तनावपूर्ण, निराश एवं शीघ्र क्रोधित होने वाली पायी गयी।

2. व्यक्तित्व विशेषक ए०, जी०, आई० तथा क्यू-2 के निष्कर्ष से विनोदी छात्राओ की तुलना में विनोदी छात्र अति स्नेही, बहिर्मुखी, शुद्धमति, आग्रही, गम्भीर, मजबूत उच्च आत्म शक्ति, प्रदत्तमन, कोमल हृदय, रक्षा करने वाले, आत्मनिर्भर, स्व-निर्णय चाहने वाले एव साधन पूर्ण पाये गये।

3. व्यक्तित्व विशेषक सी०, डी०, ई०, एच०, जे० तथा ओ के निष्कर्ष से विनोदी छात्रो एव छात्राओ मे कोई सार्थक अन्तर नही पाया गया।

प्रस्तुत अध्ययन के कुछ निष्कर्ष विनोदी छात्रो एव छात्राओं के विकास के लिए आवश्यक व महत्वपूर्ण बिन्दुओ पर प्रकाश डालते हैं, जो शिक्षा-शास्त्रियो, मनोवैज्ञानिको, अभिभावकों, अध्यापकों एव निर्देशन कार्यकर्ताओं के लिए अत्यन्त महत्वपूर्ण हो सकते हैं।

संदर्भ

एन्ड्रोज, टी० जी०, "ए फैक्टोरियल एनालेसिस आफ रिसपोन्सेंज टू द कोमिक एज, ए स्टडी इन पर्सनालिटी। जे० जीन० साइकोल, 1943, 28, 209-224

कैटिल, आर० बी० तथा लूवेंस्काय, एल० बी० "द इन्टरप्रटेशन आफ ह्यूमर रिसपोन्सेंज इन टर्म्स आफ पर्सनालिटी स्ट्रक्चर", पर्सनालिटी, 1947 ए०.

कैटिल, आर० बी० तथा लूवेंस्काय, एल० "पर्सनालिटी फैक्टर्स इन रिसपोन्सेंज टू ह्यूमर", द जरनल आफ एबनार्मल एण्ड सोशल साइकालोजी, 1947 बी, 42-402-421.

गैरिट, एच० ई०, स्टेटिस्टिक्स इन साइकालोजी एण्ड एजूकेशन, बम्बई, वकील, फेफर एण्ड साइमन्स, प्राइवेट लिमिटेड, 1971

पठन योग्यता तथा बालक की शैक्षिक उपलब्धि

डा० राजेन्द्रप्रसाद श्रीवास्तव

प्रोफेसर
शिक्षा विभाग, कोटा खुला विश्वविद्यालय
कोटा (राजस्थान)

पठन योग्यता, व्यक्ति, समाज तथा संसार को समझने का एक महत्वपूर्ण साधन है। इसके अभाव मे साहित्य का अनुशीलन असंभव है। राष्ट्रीय एकता तथा अन्तर्राष्ट्रीय सम्बन्ध को दृढ करने मे इसका अभूतपूर्व योगदान है।

विद्यालय के पाठ्यक्रम मे पठन का विशिष्ट स्थान है। यह न केवल अध्ययन का एक अनिवार्य विषय है वरन् अन्य सभी विषयो के अवलोकन का एक प्रमुख साधन भी है। पठन-प्रक्रिया को निष्क्रिय मानना उचित नही। इसमे मन और मस्तिष्क दोनो का सक्रिय रहना अनिवार्य है। इसके अन्तर्गत प्रत्यक्षीकरण, सप्रत्ययन, प्रतिक्रिया, विश्लेषण, सश्लेषण, सामन्यीकरण, मूल्याकन तथा समस्या का समाधान जैसी क्रियाए निहित रहती है। प्रायः सभी विषयो के ज्ञानार्जन मे पठन सम्बन्धी अनेक योग्यताओं की आवश्यकता पडती है, जैसे तथ्य तथा सूचनाओं की व्याख्या करना, निष्कर्ष निकालना, अनुमान लगाना, क्रम-निर्धारण, निर्देश का पालन, परिणाम का पूर्वानुमान, औचित्य तथा प्रामाणिकता की दृष्टि से विचारो का मूल्याकन आदि। इन सामान्य पठन योग्यताओं के अतिरिक्त प्रत्येक विषय से सम्बन्धित शब्दावली तालिका, मानचित्र, संक्षेपण चिह्न जैसी विशिष्ट पठन योग्यताएं भी महत्वपूर्ण होती हैं।

प्रस्तुत अध्ययन की रूपरेखा

ज्ञानार्जन में पठन योग्यता के महत्वपूर्ण योगदान को दृष्टि मे रखते हुए शोधकर्ता ने यह जानना चाहा कि इस योग्यता का बालक की सामाजिक आर्थिक स्थिति, बौद्धिक स्तर तथा शैक्षिक उपलब्धि से क्या सम्बन्ध है। इस दृष्टि से उसने सातवी कक्षा (11 वर्ष) के ऐसे 500 छात्र-छात्राओ का चुनाव किया जो दिल्ली के विभिन्न प्रकार के स्कूलों मे शिक्षा पा रहे हैं, जैसे पब्लिक स्कूल, राजकीय विद्यालय तथा डी० ए० वी० स्कूल। प्रत्येक विद्यार्थी की

वर्तमान विद्यालयो में भाषा की प्राय एक ही पाठ्यपुस्तक निर्धारित होती है जिसे बालक वर्ष भर पढ़ता रहता है। इससे उसका पठन-अभ्यास सीमित तथा पठन-रुचि अवरुद्ध हो जाती है। इस स्थिति से निपटने के लिए सर्वप्रथम प्राथमिक कक्षाओं के लिए स्तरीकृत पाठमालाओ की रचना करनी होगी। फिर उन्हे प्रत्येक विद्यालय में इस प्रकार उपलब्ध कराना होगा जिससे कि सभी विद्यार्थी उनसे लाभान्वित हो सके। इन पाठ-मालाओं की रचना में इस बात का ध्यान रखा जाए कि वे बालक में स्वाध्याय की प्रवृत्ति तथा स्वत: सीखने की भावना का विकास कर सकें। अध्यापक आवश्यकतानुसार बालको का मार्गदर्शन करता रहे। इस विधि से पठन के गहन अभ्यास के साथ ही अभिव्यक्ति-कौशल के विकास पर ध्यान देना सरल हो जाएगा। इस दिशा मे राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसधान और प्रशिक्षण परिषद् तथा प्रादेशिक शिक्षा संस्थान महत्वपूर्ण भूमिका निभा सकते है।

पठन योग्यता, सामाजिक-आर्थिक स्थिति, बौद्धिक स्तर तथा शैक्षिक उपलब्धि का निर्णय करने के लिए निम्न-लिखित परीक्षणो का उपयोग किया गया :

(क) पठन योग्यता की जांच के लिए निम्नलिखित पांच परीक्षणो की सहायता ली गई—

(i) शब्दार्थ परीक्षणों के अन्तर्गत समानार्थी, विलोमार्थी तथा प्रासगिक अर्थ से सम्बन्धित 30 प्रश्न रखे गए।

(ii) पठनगति परीक्षण के अन्तर्गत एक कहानी पर आधारित 15 प्रश्न थे।

(iii) अर्थग्रहण परीक्षण के अन्तर्गत पढकर अनुमान लगाना, सामान्यीकरण करना, मुख्य विचार ज्ञात करना तथा विवरण का चुनाव करना जैसी चार पठन योग्यताओ से सम्बन्धित 90 प्रश्नो का चुनाव किया गया।

पठन योग्यता परीक्षण के अन्तर्गत उन 145 प्रश्नो का चयन पूर्व परीक्षण द्वारा उचित कठिनाई स्तर तथा विभेदीकरण की क्षमता को ध्यान मे रखकर किया गया। प्रत्येक बालक द्वारा दिए गए इन प्रश्नो के सही उत्तरो की सख्या को उसकी पठन योग्यता का सूचकाक माना गया।

(ख) सामाजिक आर्थिक स्तर की जाच के लिए प्रत्येक छात्र/छात्रा के माता-पिता की शिक्षा-व्यवसाय, औसत मासिक आय के साथ ही घर पर उपलब्ध सुख-सुविधा के सामान पठन-सामग्री, परिवार के रहन-सहन के ढग सम्बन्धी सूचनाओ को एकत्र कर उन्हे निश्चित अक तालिका के अनुसार जोडकर प्राप्ताक का निर्धारण किया गया।

(ग) बौद्धिक स्तर का निर्धारण रैवेन के बुद्धि-स्तर मापक परीक्षण की सहायता से किया गया। इस परीक्षण मे 36 अभ्यास कार्य दिए गए है जिनमे दो प्रकार के दिए गए समान क्रम वाले चित्र-समूह के आधार पर तीसरे चित्र-समूह का क्रम निर्धारण करना पडता है। प्रत्येक अभ्यास को सही ढग से कर लेने पर 1 अक प्राप्त होता है। इस प्रकार सभी अभ्यासो के प्राप्ताकों का योग बालक की मानसिक योग्यता का सूचकाक माना गया।

(घ) बालक की शैक्षिक योग्यता का आधार हिन्दी, गणित, विज्ञान तथा सामाजिक ज्ञान की योग्यता को माना गया। इस दृष्टि से विद्यालय की वार्षिक परीक्षा मे प्रत्येक बालक द्वारा इन चारो विषयों के प्राप्ताको का योग उसकी शैक्षिक उपलब्धि का मापदड बना।

प्राप्त सामग्री का विश्लेषण तथा व्याख्या

विभिन्न परीक्षणो से प्राप्त प्रत्येक बालक/बालिका की पठनयोग्यता, सामाजिक आर्थिक स्तर, बौद्धिक स्तर तथा शैक्षिक उपलब्धि सम्बन्धी सामग्री को तालिकाओ मे अकित कर उन्हे कम्प्यूटर की सहायता से विश्लेषित किया गया। पठन योग्यता का अन्य पक्षो से परस्पर सम्बन्ध देखने के लिए तथा बालक की शैक्षिक उपलब्धि मे विभिन्न पक्षो का योगदान की दृष्टि से जो साख्यिकीय विश्लेषण किए गए, उनसे निम्नलिखित परिणाम सामने आए :

1. बालक की पठन योग्यता का उसके सामाजिक आर्थिक स्तर के साथ बहुत कम सम्बन्ध (.17) है। तात्पर्य यह कि उच्च पठन योग्यता से युक्त बालक निम्न सामाजिक-आर्थिक स्तर का भी हो सकता है और उच्च सामाजिक-आर्थिक स्तर वाला बालक निम्न पठन योग्यता का भी हो सकता है। यह परिणाम इस बात का सूचक है कि बालक की पठन योग्यता के विकास मे भौतिक सुख-सुविधाओ का ही योगदान नही है। इस दृष्टि से सम्भवतः बालक की पठन रुचि, जिज्ञासा वृत्ति तथा प्रेरणा का अधिक महत्व है।

2. पठन-योग्यता तथा बौद्धिक स्तर एक दूसरे से सम्बन्धित (34) अवश्य है किन्तु यह सम्बन्ध बहुत सन्तोषप्रद नहीं है। तात्पर्य यह है कि बुद्धिमान बालक के अच्छा पाठक होने की सम्भावना अधिक होती है किन्तु कम बुद्धिलब्ध वाले बालकों का भी पठन-स्तर ऊचा हो सकता है। पठन योग्यता का विकास बौद्धिक स्तर के साथ ही बालक की अभिरुचि और अभ्यास पर भी निर्भर करता है।

3. पठन योग्यता का शैक्षिक उपलब्धि के साथ गहरा सम्बन्ध (55) है। पठन योग्यता के पाच परीक्षणो मे से पठन गति को छोडकर प्रायः सभी परीक्षणों के प्राप्तांको का हिन्दी, गणित, विज्ञान तथा सामाजिक ज्ञान की सम्प्राप्ति के साथ गहरा सम्बन्ध है। विभिन्न विषयो मे बालक की योग्यता और उसकी पठन योग्यता जिस परिणाम मे एक दूसरे से सम्बन्धित हैं वह पठन योग्यता के साथ सामाजिक-आर्थिक स्तर तथा मानसिक योग्यता के सह सम्बन्धो की अपेक्षा कही अधिक है। इस परिणाम

से यह स्पष्ट है कि पठन योग्यता मे श्रेष्ठ बालक विद्यालय के सभी विषयो में श्रेष्ठता प्राप्त करेगा ।

4. अन्त मे यह निर्धारित करने का प्रयास किया गया कि शैक्षिक उपलब्धि मे सामाजिक-आर्थिक स्तर, बुद्धिलब्धि तथा पठन योग्यता मे से किसका योगदान सर्वाधिक है । सांख्यिकीय विश्लेषण से यह ज्ञात हुआ कि विभिन्न विषयो की सम्प्राप्ति मे सर्वाधिक योगदान पठन योग्यता का है और सब से कम योगदान सामाजिक-आर्थिक स्तर का है। पठन योग्यता के अन्तर्गत भी अर्थग्रहण योग्यताओ का योगदान उत्तम कोटि का है, शब्दार्थ-ज्ञान का मध्यम और पठनगति का योगदान न्यूनतम है । अर्थग्रहण योग्यताओं मे से भी पढकर मुख्य विचार ज्ञात करना तथा विवरण का चुनाव करना सभी विषयो की सम्प्राप्ति मे सर्वाधिक महत्वपूर्ण (81 3) प्रतिशत सिद्ध हुआ है, पढकर अनुमान लगाने की योग्यता का योगदान (31 25) प्रतिशत तथा पढकर सामान्यीकरण करने की योग्यता का योगदान न्यूनतम (26%) ही रहा । उनकी अपेक्षा शब्दार्थ ज्ञान का योगदान (43 75) प्रतिशत था, जबकि पठनगति का योगदान नगण्य ही रहा ।

निष्कर्ष

उपर्युक्त अध्ययन से यह सिद्ध हुआ कि पठन-योग्यता ही बालक की शैक्षिक उपलब्धि मे सर्वाधिक महत्वपूर्ण भूमिका अदा करती है । यदि हम शिक्षा के माध्यम से बालक के व्यक्तित्व का सर्वतोमुखी विकास करना चाहते हैं तो हमे बालक की पठन योग्यता के विकास पर सर्वाधिक बल देना होगा । बालक के शब्द ज्ञान, भाषा-प्रयोग तथा पढकर अर्थग्रहण की प्रक्रिया के निरन्तर विकास हेतु उसे सुरुचिपूर्ण पठन सामग्री उपलब्ध करानी होगी ।

वर्तमान विद्यालयो मे भाषा की प्राय: एक ही पाठ्य-पुस्तक निर्धारित होती है, जिसे बालक वर्ष भर पढता रहता है । इससे उसका पठन-अभ्यास सीमित तथा पठन-रुचि अवरुद्ध हो जाती है । इस स्थिति से निपटने के लिए सर्वप्रथम प्राथमिक कक्षाओं के लिए स्तरीकृत पाठमालाओ की रचना करनी होगी । फिर उन्हे प्रत्येक विद्यालय में इस प्रकार उपलब्ध कराना होगा जिससे कि सभी विद्यार्थी उससे लाभान्वित हो सकें । इन पाठमालाओं की रचना मे इस बात का ध्यान रखा जाए कि वे बालक मे स्वाध्याय की प्रवृत्ति तथा स्वत: सीखने की भावना का विकास कर सके । अध्यापक आवश्यकतानुसार बालको का मार्गदर्शन करता रहे । इस विधि से पठन के गहन अभ्यास के साथ ही अभिव्यक्ति-कौशल के विकास पर ध्यान देना सरल हो जाएगा । इस दिशा मे राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद् तथा प्रादेशिक शिक्षा सस्थान महत्वपूर्ण भूमिका निभा सकते हैं ।

प्रस्तुत अध्ययन के दूसरे महत्वपूर्ण परिणाम से हमारी यह धारणा अब निर्मूल हो जानी चाहिए कि उत्तम शैक्षिक उपलब्धि तथा विकसित पठन योग्यता केवल उच्च सामाजिक-आर्थिक स्तर वाले बालको की ही बपौती है । पठन-सामग्री के समुचित अभ्यास, आवश्यक मार्ग-दर्शन तथा स्वाध्याय की प्रेरणा से निर्धन एव कम सम्पन्न बालक भी अच्छे पाठक तथा ज्ञानी बन सकते है । साथ ही हम इस निष्कर्ष पर भी पहुंचे है कि उच्च स्तर की बौद्धिक क्षमता ही पठन योग्यता तथा शैक्षिक उपलब्धि मे एकमात्र साधक-तत्व नही है । सामान्य बुद्धि वाले बालक भी अभ्यास तथा अभिप्रेरणा द्वारा इन गुणो से सम्पन्न हो सकने मे समर्थ हैं ।

अध्ययन पर आधारित तीसरा महत्वपूर्ण निष्कर्ष यह है कि हमारे विद्यालयो मे पठन के पक्षों पर समान ध्यान न देकर बालक को अधिकतर शब्दार्थ ज्ञान तथा सूचनात्मक अर्थग्रहण तक ही सीमित रखा जाता है । इस वस्तुस्थिति के लिए हमारी परीक्षा प्रणाली भी जिम्मेदार है क्योकि वह ऐसे ही उत्तरो की छात्र से अपेक्षा करती है । सम्भवत यही कारण है कि हमारे विद्यार्थी मे चिन्तन तथा तर्कशक्ति का यथेष्ट विकास नही हो पाता । तभी तो उपर्युक्त अध्ययन मे शैक्षिक उपलब्धि की दृष्टि से श्रेष्ठ बालक पढ़कर अनुमान लगाने तथा सामान्यीकरण जैसी उच्च पठन-योग्यताओ की अपेक्षा शब्दार्थ ज्ञान तथा पढकर विवरण चुनाव करने मे ही अधिक समर्थ हो पाता है । इस स्थिति के लिए पाठ्य-सामग्री-निर्माता, शिक्षक तथा परीक्षक तीनों ही जिम्मेदार है । छात्र मे अर्थग्रहण की उच्चतम योग्यताओ का विकास तभी सम्भव होगा यदि पाठ्यसामग्री मे यथेष्ट अभ्यास कार्य दिए जाए, शिक्षक बालको को पाठ का सरलार्थ ही न बताकर चिन्तन-मनन

की प्रक्रिया का विकास करे, तथा परीक्षक प्रश्नपत्र द्वारा छात्र की स्मरण शक्ति मात्र की जाच न कर, उसकी समझ, सूझबूझ तथा तर्क-वितर्क शक्ति के उद्घाटन की भी अपेक्षा करे।

अन्त मे हम यह भी कहना चाहेगे कि पठन-योग्यता के विकास की जिम्मेदारी मात्र भाषा शिक्षक पर ही न होकर अन्य विषय के अध्यापको पर भी कम नही। हमारे विद्यालयो मे सामाजिक-ज्ञान, विज्ञान तथा गणित के शिक्षक प्राय. तथ्यात्मक तथा सूचनात्मक शिक्षण तक ही अपने को सीमित रखते हैं। वे भूल जाते हैं कि प्रत्येक विषय की पाठ्य-पुस्तक मे अनुमान लगाने, कार्यकारण सम्बन्ध को समझने, तुलना, सामान्यीकरण तथा चिन्तन-मनन करने की पूरी सम्भावना रहती है। अत: इन विषयो के शिक्षण मे भी बालक की पठन योग्यताओं के विकास पर पूरा ध्यान दिया जाना चाहिए। भाषा-शिक्षण के क्षेत्र मे कार्य करने वालो की ही भांति अन्य विषयो के पाठ्य-सामग्री निर्माता, शिक्षक तथा परीक्षक को भी पठन के विविध पक्षो के प्रति उतना ही सावधान रहने की आवश्यकता है। इन शिक्षकों को भी पठन के विभिन्न स्तरो तथा योग्यताओ से परिचित होने के साथ ही बालक मे इनके विकास पर पूरा ध्यान देना होगा।

पुस्तक समीक्षा

पुस्तक का नाम	:	**आर्गेनाइजेशन एण्ड मैनेजमेण्ट इन स्कूल्स**
लेखक का नाम	:	**एलन पैसे**
प्रकाशक	:	लोंग मैन्स ग्रुप लिमिटेड, न्यूयार्क
प्रकाशन वर्ष	:	1981
पृष्ठ	:	150, पेपरबैक
मूल्य	:	4 95 रुपए
समीक्षक	:	**डा० जमनालाल बायती** आर. ई. एस., असि. प्रोफेसर राजकीय (पी जी.) टीचर्स ट्रेनिंग कालेज, बीकानेर (राज.) 334001

आज विद्यालयों में संगठन की विभिन्न समस्याये प्रबन्ध एव नियंत्रण को पैचीदा बना रही हैं। इन समस्याओ का सामना करने वाले सस्था प्रधान प्रभावी कदम लेने के कौशल के प्रायः अनभिज्ञ होते हैं। समीक्षाधीन इस पुस्तक मे मुख्यत: शिक्षा संस्था के सन्दर्भ मे प्रबन्ध (मैनेजमेण्ट) एव संगठन (आर्गेनाइजेशन) के उद्देश्यो का प्रभावी, उपयोगी एव व्यावहारिक ज्ञान प्रस्तुत किया गया है जो विद्यालय के सफल संचालन मे नए प्रधानाध्यापको/प्रधानाचार्यों को लाभदायक रहेगा। विद्यालय की दैनन्दिन समस्याओ को हल करने मे पुस्तक सहायता करेगी एव आशा की जानी चाहिए कि उनके लिए अपरिहार्य गाइड बन सकेगी। शिक्षकों के प्रशिक्षण मे विद्यालय प्रबन्ध एक महत्वपूर्ण घटक है तथा बहुकला सस्थान, विश्वविद्यालय के शिक्षण विभागो तथा शिक्षा महाविद्यालयो के पाठ्यक्रमो मे अविच्छिन्न रूप से जुडा हुआ है। वरिष्ठ आचार्य, आचार्य, विभागाध्यक्ष एव उपाचार्य, जो माध्यमिक एव उच्च माध्यमिक विद्यालयो से जुडे हुए हैं, रोज की समस्याओ को हल करने के लिए इस पुस्तक मे एक नवीन उपागम पाते हैं जो शैक्षिक उन्नयन को अन्तत. अग्रसर करने का स्रोत सिद्ध होता है। न केवल इतना ही, इस पुस्तक से शैक्षिक प्रशासक, विद्यालय प्रबन्धक, प्रधानाध्यापक/प्रधानाचार्य एव अभिभावक उस वातावरण को समझने को अधिक योग्य तथा पैनी दृष्टि पाएगे, जिसमे विद्यालय संचालित होते है।

एलन पैसे रीडिंग के उच्च शिक्षा के महाविद्यालय मे प्रशासकीय अध्ययन विभाग के अध्यक्ष हैं तथा उन्हे लम्बे समय का प्रशासकीय एवं अध्यापन अनुभव है। इस प्रकार यह पुस्तक प्रशासक के अनुभवो का सार है। पुस्तक मात्र छ अध्यायो मे लिखी गई है। इन अध्यायो मे एक सगठन के रूप मे विद्यालय, विद्यालय के कार्य, एक विशिष्ठ सगठन, संगठन का प्रतिमान, प्रतिफलो के लिए प्रबन्ध, संगठन एवं प्रबन्ध से जुड़े दृष्टिकोण एव मूल्यो का विवेचन समाविष्ट किया गया है।

विद्यालय पूर्व निश्चित उद्देश्यो की प्राप्ति के लिए उसके प्रधानाचार्य/प्रधानाध्यापक, सहकर्मी, उसके सहयोगी, लिपिक वर्ग, सहायक, विद्यार्थी एव उनके माता-पिता आदि भिन्न-भिन्न व्यक्तियो का सगठन है जहा प्रत्येक का व्यक्तित्व पृथक-पृथक भूमिका रखता है। ये सेवी वर्गीय कर्मचारी स्वय मे तथा एक विद्यालय से दूसरे विद्यालय से भिन्न-भिन्न रूपो मे पहचाने जाते हैं। कई बार कर्मचारी एक प्रबंध तत्र में अपने आपको समायोजित कर लेते हैं तथा कई बार समायोजित न कर पाने से छोडने को विवश हो जाते है। विद्यालय अन्य विद्यालयो की गतिविधियों से प्रभावित होता है उनके कार्यक्रम ग्रहण करता है। इससे विद्यालय का स्वरूप समयानुसार प्रबन्ध तत्र की मर्यादा मे रहते हुए परिवर्तनशील बन जाता है। विद्यालय सगठन तब तक कार्य करेगा जब तक वह समान उद्देश्यो की प्राप्ति के लिए उद्यत रहेगा। ये उद्देश्य ही विद्यालय या शिक्षा के कार्य कहे जाने चाहिएं। यहा यह स्मरण रखा जाना चाहिए कि उद्देश्यो की सामान्य परिभाषा तथा सगठन के सेवी वर्गीय सदस्यो की व्यक्तिगत आशाए, इच्छाए, आकांक्षाए, कार्य निष्पादन के तरीके तथा सम्बन्धो के प्रतिमान सामान्य उद्देश्यों की प्राप्ति मे बाधा डालते हैं। प्रबन्ध तत्र का मुख्य कार्य प्रत्येक साधन का अधिकतम उपयोग करना है। विद्यालय सगठन के रूप में इसे यो कहा जा सकता है कि उपयुक्त विद्यालयो को सही अध्यापक से समाज से प्राप्त साधनो की सीमा मे, उसके लिए सर्वाधिक उपयुक्त स्थितियो मे न्यूनातिन्यून व्यय पर सही शिक्षा प्रदान करना है तथा विद्यार्थी के अधिगम को अधिकाधिक अग्रसर करना है। स्वीकार्य परिणामों की प्राप्ति के लिए शैक्षिक उद्देश्यो तथा साधनो मे तालमेल आवश्यक माना गया है। ऐसा कहते समय पाश्चात्य विचारक गाधी जी के दर्शन के बहुत निकट जाते हैं। कई कारणो से ये स्वीकार्य उद्देश्य भिन्न-भिन्न विद्यालयो के लिए भिन्न हो सकते है। यह आसान नही है कि सगठन के सदस्यो मे उद्देश्यो की सहमति कार्यो की सहमति को उसी रूप मे आगे बढाती है। दो समान उद्देश्यो की प्राप्ति के लिए दो विद्यालयो के तरीके, माध्यम या उपागम भिन्न-भिन्न या एक के लिए निम्नतम तथा दूसरे के लिए उच्चतम हो सकते हैं। लेखक के अनुसार प्रबन्धतत्र का यह बहुत बडा कार्य है कि वह एकता एव समरसता के लिए कार्य करे।

अन्य सगठनों के समान ही शैक्षिक सगठन मे भी तकनीकी का लाभ उठाया जा सकता है। भारत मे दिन प्रतिदिन सगठन मे तकनीकी के प्रयोग की सम्भावनाए खोजी जा रही है, भारत मे इसका भविष्य उज्ज्वल दीखता है। विद्यालय सगठन की पैचीदा प्रकृति के कारण उद्देश्यों की प्राप्ति के सम्बन्ध मे वैचारिक विकास मदद करता है। शैक्षिक क्षेत्र मे कार्य-कारण पर अनिश्चितता से तकनीकी प्रभावित होती है, इस दृष्टि से विद्यालय की सगठनात्मक समस्याओ पर विचार किया जाना चाहिए जो हर विद्यालय की भिन्न-भिन्न हो सकती है। विद्यालय परिवेश मे अकादमिक कर्मचारियो की सामूहिक तथा वैचारिक दक्षता, चातुर्यों की खोज की जानी चाहिए, उनका विश्लेषण किया जाना चाहिए तभी वे अर्थपूर्ण बन पायेंगे।

संगठनात्मक ढाचे पर सगठन के सदस्यो मे कार्य, उनके स्थान तथा उनके अधिकार की दृष्टि से विचार किया गया है। विद्यालय संगठन के पद सोपान तथा सम पद के दो मौलिक रूप दीखते हैं। सिद्धान्ततः ये दोनो रूप चरम बिन्दुओं पर देखे जाते हैं तथा व्यवहार मे विद्यालय सगठन इन दोनों बिन्दुओं के मध्य मे पाया जाता है। किसी भी सगठन के प्रमुख तत्व हैं, विशिष्टीकरण, मानकीकरण, औपचारिकता, केन्द्रीयकरण, प्रगति तथा नमनीयता या लचीलापन। विद्वान लेखक पैसे ने प्रजातन्त्र, नौकरशाही तथा सघीय व्यवस्था का विद्यालयी व्यवस्था मे उपयोगिता पर भी खुल कर प्रकाश डाला है।

उद्देश्यो तथा साधनो के तालमेल की सामाजिक प्रक्रिया भी सगठन के रूप मे प्रबन्ध अपरिहार्य है। प्रबन्ध के भिन्न-भिन्न रूपों मे वैयक्तिक या

निजत्व की झलक मिलती है तथा वे सदस्यों पर भी भिन्न-भिन्न प्रभाव डालते है। फलत सदस्यो की कार्यप्रणाली, उनका मनोबल, उनका उत्पादन भी उसी रूप मे प्रभावित होता है। अब कोई समस्या पैदा होती है तो सदस्य अपने आदर्शो, प्राथमिकताओ, मूल्यों तथा विचारो पर आधारित भिन्न-भिन्न सम्मति प्रकट करते हैं। इन्ही स्थितियो मे इनका मूल्याकन होता है तथा समाधान खोजा जाता है। सगठन मे उच्च पद पर कार्यरत अधिकारी को इन सब वैचारिक भिन्नताओ मे तालमेल बिठाना होता है। प्रबन्ध विज्ञान मे वैचारिक भिन्नता तथा मूल्यों मे असमानता बाधक या उपयोगी बन सकती है। एकाधिक तरीको से एक कर्मचारी अपने साथी के विचारो को एव मूल्यो को समझता है जिससे उसके विचार, कार्य प्रणाली प्रभावित होती है, इन विचारो तथा मूल्यो को खोजा जाता है, विवेचन किया जाता है तथा अर्थ लगाया जाता है। इसे उदाहरण स्वरूप तालिका से यो समझाया जा सकता है—

पाठको का ध्यान आकर्षित करने के लिए प्रत्येक पाठ मे कुछ मूलभूत सिद्धान्तो को भिन्न अक्षरो का प्रयोग करते हुए वर्गाकार घेरो द्वारा आबद्ध किया गया है। प्रत्येक अध्याय के अन्त में विचार के लिए शीर्षक तथा व्यावहारिक अभ्यास के लिए समस्याये प्रस्तुत की गई हैं जो कि निश्चय ही पुस्तक की उपयोगिता मे वृद्धि करती है। पृष्ठ 135 से 145 पर अकारादि क्रम से पत्रिकाओ सहित सन्दर्भ ग्रन्थो की सूची दी गई है जो उच्च एव गहन अध्ययन के लिए जिज्ञासु छात्रों की मदद करती है। पुस्तक मे विवेचित सामग्री को सुग्राह्य बनाने के लिए लगभग 30 तालिकाए सहायक बनती है, पृष्ठ 22 पर दी गई तालिका मानव शक्ति तथा शैक्षिक प्रतिफल का सम्बन्ध स्पष्ट करती है। अन्तिम चार पृष्ठो मे विषयानुक्रमणिका भी पाठको के लाभार्थ प्रस्तुत की गई है। त्रुटि रहित अच्छे मुद्रण तथा स्तरीय कागज के लिए विदेशी प्रकाशन सुप्रसिद्ध होते ही हैं।

विचार	मूल्य	प्रतिफल	सम्बन्धित घटक
1—स्वभाव	प्रभुत्व	प्रकृतिदत्त शक्ति का विस्तार	विद्यालय
2—भावुकता	पूर्व की स्थिति पाना	परिवर्तन का विरोध	अन्य साथी को समझना
3—आदर्शवाद	मानसिक प्रक्रिया	पूर्णता की ओर अग्रसर	स्वय का समझना

पुस्तक का नाम .	**सामान्य आधारभूत पाठ्यक्रम**
लेखक का नाम .	**घनश्याम सुखवाल** **भेरूलाल कोटिया**
प्रकाशक का नाम :	अजमेर बुक कम्पनी, जयपुर (राजस्थान)
प्रकाशन वर्ष :	1988 प्रथम संस्करण
पृष्ठ :	131
मूल्य :	20.00 रुपए
समीक्षक ·	**वासुदेव चतुर्वेदी** अनुसंधान सहायक, राजस्थान राज्य शैक्षिक अनुसंधान एव प्रशिक्षण संस्थान, उदयपुर-313001

प्रस्तुत पुस्तक राष्ट्रीय शिक्षा नीति के परिप्रेक्ष्य मे +2 स्तर पर व्यावसायिक शिक्षा की सीनियर हायर सेकेंडरी परीक्षा के लिए स्वीकृत आधारभूत पाठ्यक्रम पर आधारित है।

वस्तुत पाठ्यक्रम के बिन्दुओं को विश्लेषित कर उन आधारभूत बिन्दुओ को छात्रो के स्तर को ध्यान मे रख कर पाठ्य पुस्तक लेखन प्रतिबद्ध लेखन है। राष्ट्रीय शिक्षा नीति 1986 के दस्तावेज में एव प्रोग्राम ऑफ एक्शन के अनुसार व्यावसायिक शिक्षा के महत्व को स्वीकार करते हुए इसकी क्रियान्विति को मूर्त रूप दिया गया है।

प्रस्तुत पुस्तक के प्रथम तीन अध्यायों मे स्वास्थ्य, पर्यावरण एव जनसंख्या शिक्षा की सकल्पना को स्पष्ट किया गया है। मूल भावना—पर्यावरण प्रदूषण (जल, वायु एवं मृदा प्रदूषण) रोकने के उपाय, स्वास्थ्य के कारक उन प्रयासो को स्पष्ट करना है जो विरोधात्मक, सुरक्षात्मक और उपचारात्मक सेवाओ के सार्वभौमिक प्रबध और सभी तक उनकी उपलब्धता को स्पष्ट करके एवं अधिगम करने की दृष्टि से सामग्री प्रस्तुत करने का उपक्रम करते हैं। जनसख्या वृद्धि की विश्वव्यापी समस्या का विशद विवेचन प्रस्तुत किया गया है जो जनसख्या शिक्षा की चेतना पैदा करने के लिए काफी उपयोगी एव फलप्रद है।

गाधीवादी शिक्षा अध्याय के अन्तर्गत गाधी जी का शिक्षा दर्शन एवं बुनियादी शिक्षा की अवधारणाओं को स्पष्ट किया गया है।

शिक्षा तथा संस्कृति अध्याय मे संस्कृति की परिभाषा इस रूप मे व्यक्त की है—

"समाज का एक सदस्य होने के नाते मनुष्य के नाते मनुष्य द्वारा ही अर्जित ज्ञान, विश्वास, कला, नैतिकता

न्याय, रीति-रिवाज तथा अन्य क्षमताओ एव आदतो के संश्लिष्ट समूह का नाम सस्कृति है।"

यह तो सही है कि शिक्षा और संस्कृति का अन्योन्याश्रित सम्बन्ध है। इस दृष्टि से सास्कृतिक पक्ष के वे कौन से घटक हैं जो शिक्षा के स्वरूप को गति प्रदान करते हैं। सस्कृति को प्रदूषित करने वाले तत्व कौन-कौन से हैं और सभ्यता और सस्कृति का शिक्षा पर क्या प्रभाव पड़ता है। चाहे अनचाहे ऐसे प्रश्न समाधान प्रस्तुत नही कर पाते। अधिक विस्तार भले ही अध्याय को बोझिल बनाता पर तात्विक सामग्री का समावेश किया जाता तो अस्पष्टता नही रहती।

राष्ट्रीय एकता की शिक्षा के बाधक तत्वो को स्पष्ट करते हुए राष्ट्रीय शिक्षा नीति 1986 के अन्तर्गत समान पाठ्यक्रम, शिक्षा की समानता, विविध स्तरो पर शिक्षा का पुनर्गठन, सास्कृतिक मूल्यो की शिक्षा, भाषाए, युवकों की भूमिका, पर सम्यक प्रकाश डाला गया है।

विज्ञान ने जहा शैक्षिक प्रौद्योगिकी को उन्नत किया है वहा औद्योगिकी और जनसचार माध्यमो को जनजीवन की आवश्यकता का स्थान दिया है। व्यावसायिक शिक्षा की दृष्टि से ऐसे कौन-कौन से पक्ष हैं जो छात्रों को कौशलपरक बनाते हैं तथा अध्ययन के बाद वे उपयोगी और उत्पादक बन सकें इन बिन्दुओ का प्रसंगोपात समावेश अभीष्ट था। जैसे यांत्रिक कौशलों के साथ बौद्धिक कौशलों का उपयोग कहां कैसे और किन स्थितियो मे स्टेनोग्राफी, पत्रकारिता, पट कथा लेखन आदि का उल्लेख किया जाता तो सूचनाए उपयोगी होतों।

ग्रामीण और शहरी क्षेत्र की समस्याओ को दर्शाते हुए भारत के सामाजिक परिवर्तन मे औद्योगिकीकरण का स्थान, आधुनिकीकरण की दौड़ मे भटकता, निराशा मे छटपटाता युवा वर्ग, आर्थिक विषमताओ से वर्ग सघर्ष एव पश्चिमीकरण की हवा के कारण पाश्चात्य मूल्यो और आदर्शों से प्रभावित जन मानस का जीवन्त चित्रण किया गया है।

भारतीय समाज की परम्परित सरचना एव भारतीय समाज की समस्याए अर्थशास्त्रीय विवेचन की सम्भावनाओ का परिणाम है। दायरे बनते हैं सिकुडते हैं एव परिवेश फिर नया धरातल ढूढता है। इन सारी विचारधाराओ को सजोते हुए अधिगम की पूर्णता वाली सामग्री प्रस्तुत की गयी है।

व्यावसायिक शिक्षा की संकल्पना के अनुरूप यह आधारभूत पाठ्यक्रम की सामग्री पाठ्य सामग्री का स्थान लेने मे समर्थ है। लेखक बधाई के पात्र है जिन्होने सप्रयास उपयोगी सामग्री प्रस्तुत की है।

पुस्तक की शुद्धता एव छपाई की उत्तमता विषय की प्रस्तुति को बोधगम्य बनाती है। प्रथम प्रयास इस रूप मे अधिगम को प्रभावी बनाकर व्यावसायिक शिक्षा की अवधारणों को स्पष्ट कर सकेगा, ऐसा विश्वास है।

वर्ष : सप्तम अंक : तृतीय जनवरी 1990

भारतीय आधुनिक शिक्षा

भारतीय आधुनिक शिक्षा
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद् की एक त्रैमासिक पत्रिका है, जिसके कुछ प्रमुख स्तंभ इस प्रकार हैं:

शिक्षा दर्शन, शिक्षा मनोविज्ञान, वर्तमान शिक्षा की समस्याए, पाठ्यक्रम एवं प्राविधि संबंधी नवीन विकास, अंतर्राष्ट्रीय शिक्षा जगत, विभिन्न राज्यो मे शिक्षा की स्थिति, शिक्षा शास्त्रियो से भेट वार्ता, नवाचार, पाठको के पत्र, पुस्तक समीक्षा।

लेखको से निवेदन है कि रचनाए भेजते समय इस बात का ध्यान रखे कि रचना डबल स्पेस में टाईप की हुई अथवा साफ लिखी हुई हो।
रचना की दो प्रतियां भेजे।
रचना के अन्त मे रचनाकार के हस्ताक्षर आवश्यक है।
रचना भेजते समय यह अवश्य सूचित करे कि प्रेषित रचना अप्रकाशित/अप्रसारित है।

प्रकाशित रचनाओ पर परिषद् के नियमानुसार पारिश्रमिक देने की व्यवस्था है।

एक प्रति : 4 रुपये

वार्षिक मूल्य : 16 रुपये

सम्पादकीय सम्पर्क

प्रधान सम्पादक, पत्रिका प्रकोष्ठ
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्
श्री अरबिन्द मार्ग
नई दिल्ली 110 016

विषय-सूची

1 पार्श्व चिन्तन और सृजनशीलता : डा० अमरनाथ दत्त गिरी

9 राजस्थान में शैक्षिक पत्रकारिता : भगवतीलाल व्यास

19 शिक्षक-शिक्षा कार्यक्रम में जनसंख्या-शिक्षा की आवश्यकता : डा० आर० आर० सिंह और डा० आर० एन० लाल

28 पूर्वी उत्तर प्रदेश के शिक्षक-प्रशिक्षकों एवं शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति का तुलनात्मक अध्ययन : डा० कमला प्रसाद सिंह

43 शिक्षक प्रशिक्षण विधियों में परिवर्तन की आवश्यकता : डा० (कु०) एस०पी० सिन्हा

47 ऐरिक्सन का सामाजीकरण का सिद्धांत और इसके शैक्षिक निहितार्थ : डा० सरोज शर्मा

51 समाजोपयोगी उत्पादक कार्य एवं समाज सेवा पर अनुभूत प्रयोग : भंवर नागदा

56 पुस्तक-समीक्षा

पार्श्व चिन्तन और सृजनशीलता

डा० अमरनाथ दत्त गिरि

बी 4/56 बी, हनुमान घाट,
वाराणसी 221001

मानव की प्रकृति-प्रदत्त सभी शक्तियो मे सृजनशीलता सर्वाधिक विचित्र है। इसी क्षमता के बल पर मानव प्रकृति के रहस्यों को उद्‌घाटित करने, अतल की गहराइयो को मापने, अपनी अनुभूतियो को कलात्मक अभिव्यक्ति देने और अपनी समस्याओ को विविध माध्यमो से सुलझाने मे समर्थ हुआ है। वस्तुतः मानव सभ्यता के विकास मे सृजनशील व्यक्तियो का अप्रतिम योगदान रहा है। मौलिकता, सृजनशीलता और इनसे जुड़े अनेक शब्द न जाने कितनी बार हर दिन उपयोग में लाये जाते हैं। कला, दर्शन या विज्ञान मे किसी उत्कृष्ट रचना को सराहते हुए अचानक उसमे निहित सृजनशील चितन की हम दाद दे उठते है। क्या है वह सृजनशीलता, जो विशिष्ट कृतियों से प्रतिबिम्बित होती है और साहित्य, कला या विज्ञान में विशिष्टता के नये आयाम खोजती है? चिंतन के वे कौन-से आयाम हैं जो सृजनशीलता से जुड़े हैं और उसकी प्रकृति तथा दिशा को प्रभावित करते हैं?

क्या सृजनशीलता अपवाद स्वरूप अचानक प्रस्तुत होने वाली एक विशेष स्थिति है या वह व्यक्ति और उसके परिवेश के बीच विकसित एक स्वस्थ एवं गतिशील समीकरण को प्रतिबिम्बित करती है और क्या उसका भी सृजन किया जा सकता है? यही प्रस्तुत लेख का प्रतिपाद्य विषय है।

मस्तिष्क, न्यूरोन और न्यूरोन युग्मन

शरीर की तुलना में बड़ा मस्तिष्क, अन्य जीवों की अपेक्षा, मानव की सबसे बड़ी विशेषता है। मानव मस्तिष्क मे लगभग 10^{10} न्यूरोन (मस्तिष्क में उपस्थित कोशिकाए) है और एक न्यूरोन के अन्य न्यूरोनो से हजारों युग्मन सम्भव है। बड़े मस्तिष्क की उपलब्धि है—मनुष्य की विराट चिन्तन क्षमता।

मानव-मस्तिष्क की जटिल कार्य प्रणाली 10^{14} न्यूरोन युग्मनो पर आधारित मानी जाती है। यह बात विवादास्पद हो सकती है कि मस्तिष्क मात्र एक न्यूरोन-समूह तथा मन उस जटिल कम्प्यूटर की कार्यप्रणाली के आधार पर विकसित एक 'कम्प्यूटर-प्रोग्राम' के रूप मे परिभाषित किया जा सकता है या नही। पर यह निश्चित है कि न्यूरोन कोशिकाएं और उनके आपसी युग्मन मस्तिष्क की विशिष्ट कार्यप्रणाली का आधार हैं।

मस्तिष्क की यह विशिष्टता केवल मानव तक ही सीमित है ऐसा मानना उचित नही होगा। वानरों की मानव से जातिगत निकटता लगभग निर्विवाद रूप से स्वीकृत हो चुकी है। चिम्पांजी पर किये गये अनेक प्रयोग रोचक और महत्वपूर्ण सिद्ध हुए हैं। एक सीमित सन्दर्भ मे यह कहना तर्कसंगत होगा कि मौलिक सूझबूझ मानवेतर प्राणियों में भी विद्यमान हो सकती है। कोहलर द्वारा किये गये एक विशेष प्रयोग में एक चिम्पांजी को एक कक्ष में बन्द रखा गया जिसके द्वार पर लोहे के सीखचे लगे थे। कुछ केले सीखचे से इतनी दूर रख दिये गये कि चिम्पांजी

हाथ बढ़ाकर उन्हे छू न सके। एक छोटी छड़ी भी उस कक्ष मे रख दी गयी थी। हाथ बढ़ाकर केले प्राप्त करने के दर्जनो असफल प्रयास, और हर असफलता के बाद कुछ समय तक हार मान लेने की अभिव्यक्ति के बावजूद चिम्पांजी के प्रयास जारी रहे और अन्ततः वही हुआ जो उस स्थिति में मानव करता। चिम्पाजी ने छड़ी का प्रयोग कर केले प्राप्त कर लिये। छड़ी का उपयोग करने की सूझबूझ उसके सन्दर्भ में सर्वथा मौलिक थी।

निश्चय ही अन्य प्राणियो की चिन्तन क्षमता सीमित है। अपेक्षाकृत छोटा मस्तिष्क, न्यूरोनों की अल्प संख्या और न्यूरोन-युग्मनों का अपेक्षाकृत अभाव—मानवेतर प्राणियो को उससे पृथक कर देते है।

न्यूरोन-युग्मन

इस प्रकार यह कहना उचित होगा कि मानव-मस्तिष्क की विशिष्टता दो बातों पर आधारित है : (1) न्यूरोन संख्या, और (2) न्यूरोन युग्मन।

पहला जैविक-विकास की देन है और दूसरा जैविक-विकास के साथ-साथ सांस्कृतिक विकास से भी जुड़ा है। इनमे से एक की भी अनुपस्थिति मस्तिष्क को उसकी विशिष्टता से वंचित करा सकती है। ऐसे उदाहरण विद्यमान हैं जिनमे प्रारम्भिक वर्षो में परिवेश का प्रभाव स्थाई सिद्ध हुआ है।

लगभग दो दशक पहले 'भेड़िया-बालक' का समाचार सुर्खियो में था। एक मानव शिशु किसी तरह भेड़ियों के संरक्षण में पहुँच गया और कुछ वर्ष उन्हीं के सम्पर्क में रहा। पुनः मानव सम्पर्क में आने पर न तो वह साधारण मानव-शिशु की तरह व्यवहार कर सका और न ही वह सब सीख सका जो उस उम्र के शिशु साधारणतया सीख पाते है। अनेक प्रयास किये गये उसे भाषा ज्ञान कराने के, पर वे सफल न हो सके।

प्रारम्भिक वर्षो मे मानव-सम्पर्क से हट जाने के कारण उक्त शिशु का अन्य हमउम्र शिशुओं की तुलना में पिछड जाना समझ मे आता है पर काफी प्रयासो के बावजूद उसे भाषा ज्ञान तक न कराया जा सकना एक महत्वपूर्ण दिशा-निर्देश देता है। जहां तक मस्तिष्क की संरचना तथा न्यूरोनो की सख्या तथा गुणवत्ता की बात है यह माना जा सकता है कि उक्त शिशु एक सामान्य मानव-शिशु की ही तरह रहा होगा। प्रारम्भ से ही मानव-सम्पर्क मे न रह पाने के कारण न्यूरोन-युग्मन की समस्या आ सकती है और समुचित युग्मनों का अभाव मस्तिष्क कार्य-प्रणाली पर एक स्थायी प्रभाव छोड सकता है।

इस प्रकार एक दो अन्य घटनाये भी प्रकाश मे आई है। ये घटनाये मानवीय त्रासदी कही जा सकती है। इन्हे प्रयोगो के रूप में दुहराया नही जा सकता। हां, प्राप्त सूचना के आधार पर कुछ निष्कर्ष अवश्य निकाले जा सकते है। मात्र कुछ घटनाओ के आधार पर व्यापकीकरण करना तर्कसंगत तो नहीं लगता पर एक परिकल्पना की जा सकती है जो न्यूरोन-युग्मन से सम्बन्धित है। न्यूरोन-युग्मनों की गुणवत्ता और संख्या का निर्धारण जन्म के तुरन्त बाद के प्रारम्भिक वर्षों में हो जाता है और इसमे कोई व्यवधान मस्तिष्क कार्यक्षमता पर स्थाई प्रभाव डाल सकता है।

इससे कुछ मिलती-जुलती बात अपेक्षाकृत अधिक विश्वास के साथ कही जा सकती है। यह बात अब स्वीकार की जाने लगी है कि प्रारम्भिक वर्षो मे

कोई भी मानवीय-भाषा सीख लेने वाला शिशु बाद में कोई भी अन्य भाषा अपेक्षाकृत सरलता से सीख सकता है, इसके विपरीत प्रारम्भिक वर्षो मे मातृभाषा का ज्ञान न हो पाने की स्थिति में बाद के वर्षो में भाषा ज्ञान में अवरोध उत्पन्न हो जाता है।

दीर्घ शैशव

मानव मस्तिष्क की विशिष्टता से जुड़ी एक और विशिष्टता है—अन्य जीवो की तुलना मे अपेक्षाकृत एक दीर्घ शैशव। सीख सकने की अधिक क्षमता और उस क्षमता के उपयोग तथा विकास के लिये अधिक समयान्तराल। अपने संचित तथा अर्जित ज्ञान को एक पीढ़ी से दूसरी तक पहुँचाने की पुरानी परम्परा मानव के सास्कृतिक विकास का कारण भी रही है और उससे प्रभावित भी हुई है।

दीर्घ शैशव शिक्षा से सम्बन्धित है। जीवन का एक बड़ा भाग इस कार्य के लिये निर्धारित करने से मस्तिष्क की क्षमता और क्रियाशीलता का अधिकतम उपयोग कर सकने की बात महत्वपूर्ण है।

शिक्षा : मन की प्रतिरूप (पैटर्न) आधारित लाक्षणिकता

साधारणतया शिक्षण एक प्रकार से सोचने की दृष्टि देता है। यह दृष्टि कुछ तो उस शिक्षण-प्रणाली की विशिष्टता को प्रतिबिम्बित करती है और कुछ स्वयं मस्तिष्क की लाक्षणिकता पर। मस्तिष्क की वह लाक्षणिकता है—प्रतिरूप (पैटर्न) बनाने की। इसे समझने के लिये हम एक सरल उदाहरण लेते है।

एक समतल लकड़ी की पट्टी पर मोम की एक पर्त चढ़ाकर उसे थोडा-सा तिरछा कर रख दे। एक बर्तन मे गर्म पानी लेकर पट्टी के ऊँचे सिरे के पास धीरे-धीरे पानी उंडेलना शुरू करे। गर्म पानी जहा पर गिरेगा, मोम के पिघलने से वहां पर एक गड्ढा-सा बन जायेगा और पानी के बहने पर एक नाली-सी, वहा तक जहा तक पानी गर्म रहता है। पहली बार पानी उंडेलने पर एक या अधिक नालिया किसी भी रूप मे बन सकती हैं, पर बाद मे उंडेला गया पानी पहले बनी नालियो के आधार पर अपना मार्ग निर्धारित कर लेता है या यह कहना अधिक सही होगा कि नालियां जल का प्रवाह निर्धारित कर देती हैं। पृथ्वी की सतह पर वर्षा के फलस्वरूप बने प्राकृतिक नदी-मार्ग इसी तरह का उदाहरण हैं। ये नालिया या जलमार्ग उपरोक्त सतहो पर एक प्रतिरूप निर्माण करते है जो भविष्य मे जलप्रवाह का निर्धारण करता है।

मन की स्थिति भी कुछ इसी तरह की है। प्रारम्भिक सूचना जो मस्तिष्क को मिलती है उस आधार पर प्रतिरूप निर्माण होता है और एक सीमा तक भविष्य के लिए दिशा-निर्धारण भी। यह प्रतिरूप-निर्धारण क्षमता मन का काम बहुत आसान कर देती है। किसी पूर्वपरिचित दृश्य को देखकर तुरन्त पहचान लेना, गाडी चलाते समय ध्यान पूरी तरह चलाने पर न रहते हुए भी सुचारू रूप से काम करते रहना या किसी घटना का पूरा विवरण पल भर मे आंखो के सामने आ जाना—मन की प्रतिरूप-निर्धारण क्षमता को प्रतिबिम्बित करते है। मन की यह विशेषता साधारण स्थितियो मे उसका काम एकदम आसान कर देती है।

परन्तु यही विशेषता जो मानव-मन की अद्भुत क्षमता का आधार है, एक दूसरे ही सन्दर्भ में उसकी कमजोरी भी है। यह कहना अनुचित न होगा कि "मन की सबसे बडी ताक़त ही उसकी सबसे बड़ी कमजोरी भी है"। ये प्रतिरूप मन को धीरे-धीरे अपना कैदी बना देते हैं और अधिकाधिक लोगों के

लिये यह कहा जा सकता है कि वे जीवन भर स्वयं को उस कैद से मुक्त नही कर पाते।

शिक्षा का एक उद्देश्य अर्जित ज्ञान का सम्प्रेषण है और इस कार्य मे प्रतिरूप निर्धारण से मन का काम बहुत आसान हो जाता है। यह बात अधिकांश स्थितियो में स्वीकार्य होती है पर मन का कार्य प्रतिरूप-निर्धारित लीक पर चलते रहने से जितना आसान हो जाता है उससे कई गुना कठिन होता है जरूरत होने पर प्रतिरूप की गिरफ्त से बाहर आना। इस बात के उदाहरण इतिहास मे तथा सामयिक घटनाओं में आसानी से ढूंढ़े जा सकते है। जिन्हे हम संस्कार कहते है–धार्मिक, सामाजिक या पारिवारिक सन्दर्भो में–उनकी जड़ें अचेतन मे कितनी गहरी होती है इसका अनुमान करना कठिन नही है।

ऊर्ध्व-चिंतन तथा पार्श्व-चिन्तन

शिक्षा में सूचना सम्प्रेषण की महत्ता तथा उपयोगिता का उल्लेख पहले किया जा चुका है। पिछली दो शताब्दियो में हुए 'ज्ञान-विस्फोट' के सम्प्रेषण की आवश्यकता तथा भाषा-ज्ञान सम्प्रेषण की प्रारम्भिक आवश्यकता–जब एक बड़े विद्यार्थी समुदाय को ध्यान मे रखकर निर्धारित की जाती है चिंतन की पद्धति का स्वरूप भी निर्धारित हो जाता है। ऊर्ध्व या रैखिक चिन्तन सामान्यत· स्वीकृत और स्पष्ट दिशा लेकर किसी विचार को आगे ले जाने के समान है। कुछ उसी तरह जैसे पानी की तलाश मे जगह निश्चित कर लेने के पश्चात कुआं खोदना और उसे गहरा करते जाना या फिर एक धारा के साथ चलते चले जाना। यह एक अनुशासनबद्ध चिंतन माना जा सकता है। कुएं को (ऊर्ध्व दिशा मे) गहरा करते जाना एक प्रतीक रूप है उसे इससे अधिक महत्व देना उचित न होगा। यही बात मुख्य-धारा रूप रैखिक प्रवाह के लिये कही जा सकती है।

कई बार गहरा कुआं खोद लेने पर भी पानी के न मिलने पर उस स्थान से कुछ हटकर खोदना एक अलग तरह का प्रयत्न है। किसी समस्या के निदान में मुख्य धारा से हटकर सोचना 'पार्श्व चिंतन' (लेटरल थिंकिंग) कहा जा सकता है।

यो ऊर्ध्व तथा पार्श्व चिन्तन एक ही चिन्तन के दो पहलू माने जा सकते है जिन्हे विश्लेषण की दृष्टि से अलग देखना आवश्यक है। यह एक तरह का संतुलन आवश्यक है जिसमे मुख्य धारा के रूप मे ऊर्ध्व-चिंतन प्रवाहमान रहता है और अर्जित ज्ञान के सम्प्रेषण तथा विकास का प्रारूप निर्धारित करता है। ऊर्ध्व-चिन्तन की महत्ता निर्विवाद है और मन की प्रतिरूप–आधारित लाक्षणिकता का सफल उपयोग शिक्षा को एक ठोस आधार देता है। दूसरी ओर पार्श्व-चिन्तन एक विशिष्टता है जिसका सार्थक एव सफल उपयोग यदा-कदा किये जाने से सृजनशीलता के नये आयाम खुल जाते हैं।

सृजनात्मक-चिंतन तथा पार्श्व-चिंतन

पार्श्व-चिन्तन के नामकरण और उसकी व्याख्या का श्रेय एडवर्ड डि बोनो को जाता है। प्रश्न यह उठता है कि इस नये नामकरण की क्या आवश्यकता है? जिसे हम सृजनात्मक-चिन्तन कहते हैं, क्या वह पार्श्व-चिन्तन का ही पर्याय नही है?

डि बोनो के अनुसार दोनों मे साम्य होते हुये भी दोनों एक नही है। इस बात को वे एक सरल उदाहरण द्वारा स्पष्ट करते है।

एक महान चित्रकार है जो विश्व को व अपने परिवेश की घटनाओ को एक विशेष दृष्टिकोण से

देखता है जो आम आदमी के दृष्टिकोण से सर्वथा अलग है। अपनी तूलिका के प्रभाव से वह अपना विशिष्ट दृष्टिकोण आम आदमी तक पहुंचाने मे सफल हो सकता है। कला का एक उद्देश्य दृष्टिकोण का विस्तार भी है और इस विस्तार को अपनी कला के दायरे मे ले जाना कलाकार की उत्कृष्टता है। तब हम कह उठते है कि कितनी उत्कृष्ट है वह कला और कितना विशिष्ट है वह कलाकार।

यह हो सकता है कि वह कलाकार विश्व को अपने उसी विशिष्ट दृष्टिकोण से देखता आ रहा हो और उसे भान ही न हो कि एक आम आदमी का क्या दृष्टिकोण है किसी स्थिति विशेष या घटना विशेष को देखने, समझने और परखने का। डि बोनो के अनुसार वह कलाकार पार्श्व-चिन्तन की अनुपस्थिति में (एक विशिष्ट सृजनशील चिंतन द्वारा) एक महान कृति का सृजन कर रहा होता है। इस प्रकार उसके चिन्तन मे मौलिकता तथा सृजनशीलता होते हुए भी पार्श्व-चिंतन का अभाव हो सकता है। यद्यपि ऐसा बहुधा नही हुआ करता, फिर भी यह उदाहरण सृजनशील चितन एवं पार्श्व-चितन के अन्तर को स्पष्ट करता है।

इस लेख मे पार्श्व-चिन्तन की परिभाषा डि बोनो द्वारा दी गयी परिभाषा के ही समान है पर आगे की पक्तियों मे उसका उपयोग व विस्तार कुछ अशो मे स्वतन्त्र रूप से विकसित हुआ है।

मुख्य-धारा रूप ऊर्ध्व-चिंतन तथा सहधारा रूप पार्श्व-चिंतन को एक सरल रेखाचित्र द्वारा प्रदर्शित किया जा सकता है।

यह भी सम्भव है कि किसी अवस्था विशेष में पार्श्व-धारा इतनी प्रबल और प्रभावी हो जाये कि वह मुख्य-धारा से हटकर एक और स्थायी धारा बना ले। एक दीर्घ समयान्तराल मे वह स्वय एक मुख्य धारा बनकर एक ऊर्ध्व-चिंतन को परिभाषित करने लगेगी। आज से बहुत पहले दिया गया कोई सैद्धांतिक विचार उस समय मुख्य धारा से पार्श्व विस्थापन [illegible]र एक क्षीण पार्श्व-धारा रूप मे जन्मा होगा और अब वह स्वय एक मुख्य धारा का रूप ले चुका है जिससे कालातर में अनेक अन्य पार्श्व धाराएं निकलने लगेगी।

उपर्युक्त उदाहरणो से पार्श्व-चिंतन के सम्बन्ध मे निम्न बातें स्पष्ट होती हैं :

1 चिन्तन की मुख्य धारा एक नियमबद्ध प्रवाह से परिभाषित होती है। शिक्षा मे सूचना सम्प्रेषण या अधिक व्यापक सन्दर्भो में सम्प्रेषण की अनिवार्यता है। साथ ही मन की प्रतिरूप आधारित लाक्षणिकता का अधिकतम उपयोग ज्ञानार्जन में किया जाना स्वाभाविक है और अपेक्षित भी। इन सबके लिये मुख्यधारा रूपी ऊर्ध्व-चिन्तन का महत्व निर्विवाद है।

2. कई बार ऊर्ध्व-चिन्तन का रैखिक अनुशासनबद्ध प्रवाह समस्या विशेष के निदान में प्रभावी नहीं होता। ऐसी स्थिति में मुख्य-मार्ग से पार्श्व-विस्थापन लेकर प्रयत्न किया जाना तथा अनुशासन की लीक से थोडा या अधिक हटकर सोचना पार्श्व-चिन्तन कहलाता है।

3 पार्श्व-चिन्तन के लिये किसी कठोर अनुशासन या नियम को परिभापित नही किया जा सकता और न कोई व्यापीकृत सिद्धान्त प्रतिपादित किया जा सकता है। इस प्रकार का चिन्तन किसी समस्या विशेष के सन्दर्भ में ही सार्थक होता है तथा उस स्थिति विशेष की लाक्षणिकता पर आधारित होता है। इस सन्दर्भ मे दो प्रकार

की स्थितियां उत्पन्न हो सकती है ·

(क) एक अस्थाई पार्श्व-चिंतन अपना काम कर चुकने के बाद मुख्यधारा पुनः प्रभावी हो जाती है;

(ख) यह भी सम्भव है कि एक पार्श्वधारा अन्य छोटी-बड़ी पार्श्व-धाराओं से मिलकर कालांतर में रैखिक-प्रवाहजन्य मुख्य-धारा का रूप ले लें।

स्वयं डी बोनो के शब्दों में पार्श्व-चिन्तन किसी गाड़ी के ''बैक-गियर'' की तरह है जिसका उपयोग बहुधा नही किया जाता पर विशेष स्थितियो मे इसकी उपयोगिता निर्विवाद है।

प्रारूप की उपयोगिता

ऊर्ध्व तथा पार्श्व-चिन्तन को स्पष्ट करने के लिये पिछले अनुच्छेद मे एक प्रारूप (मॉडल) का उपयोग हुआ है। हर प्रारूप की कुछ सीमाएं होती है तथा प्रत्येक प्रारूप कुछ विशेष स्थितियो मे उपयोगी होता है। यदि अभिष्ट प्रक्रिया को स्पष्ट करने मे प्रयुक्त प्रारूप उपयोगी नही सिद्ध होता तब उसमें आवश्यक संशोधन किये जा सकते है। किसी जटिल प्रक्रिया के विश्लेषण तथा सम्प्रेषण का इसके अतिरिक्त कोई विकल्प नहीं है और इसकी उपयोगिता बहुत कुछ मन की प्रतिरूप आधारित लाक्षणिकता पर आधारित है।

इस सन्दर्भ मे विज्ञान की अनेक शाखाओ—विशेषकर भौतिकी में प्रारूपों का महत्व व सार्थकता देखी जा सकती है। परमाणु की वर्तमान जानकारी प्राप्त होने के पहले कितने ही प्रारूप निर्धारित किये गये और प्रत्येक प्रारूप की असफलता ने उसे संशोधित करने का मार्ग प्रशस्त किया। रुदरफोर्ड और बोहर के परमाणु प्रारूपो के आधार पर जो निष्कर्ष निकाले गये वे न केवल प्रायोगिक प्रेक्षणो से मेल खाते थे वरन् वे कतिपय नई सम्भावनाओ को भी इगित कर सकने मे सक्षम थे। फिर बोहर परमाणु प्रारूप में भी संशोधन होते गये और परिणामस्वरूप परमाणु का इलेक्ट्रोन-विन्यास पूरी तरह समझा जा सका जो बीसवीं सदी में क्वांटम–भौतिकी के विकास के साथ जुडा हुआ है।

प्रारूपो की उपयोगिता की चर्चा मे नाभिकीय प्रारूपों का वर्णन किया जा सकता है। इन प्रारूपो ने न केवल प्रायोगिक प्रेक्षणो को समझने में सहायता दी वरन् अनेक नये कणो की सम्भावना की ओर भी इंगित किया। अनेक सूक्ष्म कणों जैसे न्यूट्रिनो, मेसॉन, पोजिट्रान आदि की प्रायोगिक पुष्टि के पहले उनके अस्तित्व की सम्भावना प्रारूपो के आधार पर जानी जा चुकी थी।

सृजनशीलता

सृजनशीलता अधिकतर ऊर्ध्व एव पार्श्व–दोनो प्रकार के चिन्तन की समन्वित स्थिति में विकसित मन की एक अवस्था है। कुछ स्थितियों मे पार्श्व-चिन्तन की अनुपस्थिति में सृजनशीलता सम्भव है जैसा कि एक उदाहरण द्वारा पहले स्पष्ट किया गया है पर अधिकांश सृजनात्मक कृतियो के आधार मे दोनो प्रकार के चिन्तन की उपस्थिति दिखाई देती है। एक प्रबल धारा-रूप ऊर्ध्व-चिन्तन जो मन की प्रतिरूप बनाने की क्षमता का उपयोग करने मे सक्षम है और यदा-कदा आवश्यकतानुसार प्रतिरूप बदल सकने और उनकी गिरफ्त से मुक्त हो सकने की क्षमता जो पार्श्व-चिन्तन की परिधि में आता है–दोनो की उपस्थिति–प्रतिरूप बनाने और उसका

उपयोग करने तथा उसे इच्छानुसार बदल सकने की क्षमता—सृजनशीलता को नये आयाम दे देती है। एक सामूहिक सन्दर्भ मे जब ऐसा सम्भव होता है, एक सृजनशील वातावरण बन जाता है जो प्रतिभा के विकास का केन्द्र बिन्दु बनकर एक 'युग' का सूत्रपात कर देता है। ऐसा सृजनशील युग विश्व इतिहास में अनेकों बार उद्‌भासित हुआ है। विभिन्न कालखंडों में ऐसे सृजनशीलता के युग मिस्र, बेबीलोन, चीन, भारत, योरोप आदि के इतिहास में स्पष्ट देखे जा सकते है।

नई खोजें, नये अनुभव तथा चीजो और घटनाओ की देखने-परखने की नई दृष्टि—सृजनशील चिन्तन से जुड़े है पर सृजनशीलता को मात्र इन्ही से परिभाषित कर देना उचित नही है। वास्तव मे सृजनशीलता की कोई स्पष्ट परिभाषा नहीं दी जा सकती और न कोई विभाजक रेखा ही खीची जा सकती है जो सृजनशील कृति को सामान्य से अलग कर सके। किसी कृति की व्याख्या या विश्लेषण करने मे व्याख्याकार का अपना भी योगदान है, **देखने-परखने की अपनी भी एक दृष्टि है। जो बात** कई लोगों को सामान्य प्रतीत होती है वह किसी को अत्यन्त विशिष्ट एवं महत्वपूर्ण लग सकती है। जिस रचना को एक व्याख्याकार अद्वितीय कहता है उसे दूसरा अत्यन्त सामान्य भी कह सकता है। अतः कृति की विशिष्टता उसे समझने और सरहाने वाले व्यक्ति की अपनी विशिष्टता से जुड जाती है।

इसका अर्थ यह कदापि नहीं कि देखने-परखने की प्रक्रिया में अन्तर की सम्भावना को देखते हुए कोई निर्णय ही न लिया जाये। किसी एक दृष्टि से परखना बिना परखे स्वीकार या अस्वीकार किये जाने की अपेक्षा श्रेयस्कर है। कुछ इसी आधार पर सृजनशीलता की एक परिभाषा इस प्रकार भी दी जा सकती है : ''सृजनशीलता मन की एक अवस्था है जिसमें मन नये प्रतिरूप बनाकर और उन्हे बदलकर एक नई दृष्टि से चीजो तथा घटनाओं को देखता-परखता है और यह दृष्टि दूसरो को सम्प्रेषित भी कर सकता है''।

मूल्यांकन

सृजनशीलता बहुधा व्यक्तिगत आधार पर निर्धारित तथा मूल्यांकित हुआ करती है पर सामान्यत· यह एक परिवेश या वातावरण की देन हुआ करती है भले ही किसी कृति विशेष में परिवेश की सार्थकता स्पष्ट प्रतिबिम्बित न होती हो।

कई बार ऐसा भी होता है कि सिद्धान्त रूप मे कोई विचार पहले से ज्ञात हो पर आवश्यक परिस्थिति न मिल सकने के कारण उस सिद्धान्त के विकसित होने तथा प्रायोगिक पुष्टि का अवसर न मिल सका हो। कोई व्यक्ति पहले से ज्ञात सैद्धातिक आधार का उपयोग कर एक सामाजिक तथा राजनैतिक परिवर्तन को श्रृंखला प्रक्रिया आरम्भ करने में सफल हो जाता है तब उसे सृजनशील कार्य का दर्जा दिया जाना चाहिए। महात्मा गांधी ने कोई नवीन दर्शन नही दिया पर पहले से ज्ञात बातों के आधार पर एक जड़ समाज को (भारतीय समाज के सन्दर्भ में) गति और दिशा देने में सफल हुये। सिद्धान्त नवीन न होते हुये भी सामाजिक-राजनैतिक संदर्भो मे उसका अनुप्रयोग न केवल मौलिक था वरन् इतिहास में अद्वितीय था।

एक शिक्षक द्वारा अपने छात्रो को सम्प्रेषण साधारणतया जिस प्रकार हुआ करता है उसमें सृजनशील कहने को कुछ नही होता, पर यह सम्प्रेषण सृजनात्मक भी हो सकता है भले ही उसमे ज्ञात तथ्य ही सम्प्रेषित हो रहे हो। अधिकतर शिक्षण एक उबाऊ अभ्यास बनकर रह जाता है पर ऐसा

शिक्षण भी सम्भव है जिसमें ज्ञात तथ्यो की सही समझ और जो अभी तक अज्ञात है उसके विषय मे सही प्रश्न उठा सकने की समझ–शिक्षक और छात्र के बीच एक सामान्य ज्ञान–सम्प्रेषण से हटकर उसे एक सृजनशील सम्प्रेषण के निकट ला देता है। सृजनशीलता के अलग-अलग स्तर हो सकते हैं, अलग-अलग आयाम हो सकते है, पर फिर उनमे एक साम्य तथा आधारभूत संबध देखा जा सकता है जो उन्हे एक सूत्र मे पिरोता है और जिनके आधार पर उन्हें सामान्य से अलग कर देखना संभव होता है।

और इन सबके लिये पार्श्व-चिन्तन का यदा-कदा (गाड़ी के बैक-गियर की तरह) उपयोग कर सकने की क्षमता शिक्षण कार्यक्रम मे अपनाई जानी आवश्यक है। ऊर्ध्व-चिंतन जिसमे मन की प्रतिरूप आधारित लाक्षणिकता का सफलतम उपयोग हो सकता है और पार्श्व-चिन्तन जिसमे प्रतिरूप की पकड़ से हटकर या दूसरा प्रतिरूप बनाकर चिन्तन को 'लीक' से हटाकर देखने की क्षमता है–का एक संतुलित समन्वय सृजनशीलता को नये अर्थ दे सकता है।

सृजनशीलता (अपवाद स्वरूप स्थितियो को छोड़) एक परिवेश की देन हुआ करती है और वह उस परिवेश को भी और समृद्ध करती है। एक गतिशील क्रिया-प्रतिक्रिया का प्रक्रम–व्यक्ति और परिवेश के बीच–सृजन की एक आवर्द्धनकारी श्रृखला का सूत्रपात करने में सफल हो सकता है। ऐसा जब-जब हुआ है उस समाज के सांस्कृतिक-विकास मे एक ''स्वर्ण युग'' निखर आया है। ऊर्ध्व तथा पार्श्व-चिन्तन, दोनों के विवेकपूर्ण समन्वय मे सृजनशीलता और निखर आती है। सृजनशीलता सामाजिक इकाई विशेष के चितन के साथ व्यक्ति के संबंधो की एक विशिष्ट गतिशील साम्यावस्था की परिणति है और स्वय गतिशील है। उसे निश्चित सीमाओ में न तो परिभाषित ही किया जाना चाहिए और न मूल्याकित।

राजस्थान में शैक्षिक पत्रकारिता

भगवतीलाल व्यास

व्याख्याता, राजकीय विद्यापीठ
लोकमान्य तिलक शिक्षक-प्रशिक्षण महाविद्यालय
डबोक (उदयपुर)

पत्र-पत्रिकाएं हमारी आज की दिनचर्या का महत्वपूर्ण अंग बन गई है। एक प्रकार से हमारे दिन का आरभ ही समाचार-पत्रो से होता है। जिस दिन समाचार-पत्र नही आते उस दिन बड़ा अटपटा लगता है। इसका कारण कदाचित् यह है कि संचार-संवहन के विकसित साधनो में व्यापक और फैली हुई दुनिया को हमारे बहुत करीब ला दिया है। जहा यातायात के साधनो ने स्थानो की भौगोलिक दूरियां कम की है वही समाचार-सम्प्रेषण के साधनों ने वैचारिक दूरियां पाटने का कार्य किया है। आज विश्व के किसी कोने मे कोई घटना घटे, वह इन साधनों की बदौलत कुछ ही घण्टों में हमारे विचार जगत का हिस्सा बन जाती है। समाचार-विचार-सम्प्रेषण को हम स्थूल रूप से दो भागों में बांट सकते है--(1) इलैक्ट्रानिक माध्यम, और (2) मुद्रित शब्द माध्यम।

मुद्रित शब्द माध्यम जिसमें समाचार एवं विचार, मुद्रित चित्र, रेखा-चित्र, कार्टून, विज्ञापन आदि सामग्री सम्मिलित है हमारे विचार-जगत की निर्मिति मे अपना उल्लेखनीय योग देते है। यही माध्यम व्यावसायिक स्तर पर पत्रकारिता का आधार हैं। पत्रकारिता आज एक साहसिक, सृजनात्मक एवं सम्मानप्रद व्यवसाय के रूप मे जाना जाता है जो जन-चेतना विकसित करने, लोकमत तैयार करने और प्रकारान्तर से लोगों को शिक्षित एवं संस्कारित करने मे अपनी भूमिका का निर्वाह करता है।

पत्रकारिता के इस व्यापक क्षेत्र से ही हम कई शाखाएं-प्रशाखाएं निकलती हुई देखते हैं। शैक्षिक-पत्रकारिता भी इसी प्रकार की एक शाखा है।

शैक्षिक पत्रकारिता का संप्रत्यय

शैक्षिक पत्रकारिता को पत्रकारिता के विशाल वटवृक्ष की एक शाखा के रूप में ही देखा जा सकता है जिसका उद्देश्य शिक्षकों, शिक्षा गे रुचि रखने वाले व्यक्तियों, शिक्षाविदो, शिक्षा-नियोजको, शिक्षा प्रशासको आदि के लिए एक ऐसा मच प्रस्तुत करना है जिसके माध्यम से वे शिक्षा के विभिन्न पहलुओं पर अपनी राय प्रकट कर सकें तथा दूसरो का दृष्टिकोण जान सकें। इस तरह शैक्षिक पत्रकारिता हमारी शिक्षा विषयक चेतना और समझ को विकसित करने वाला एक जनतांत्रिक मंच कहा जा सकता है।

देश मे इस समय भारत सरकार के शिक्षा मंत्रालय, राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान एवं प्रशिक्षण परिषद्, राज्य शैक्षिक अनुसंधान एवं प्रशिक्षण संस्थान, माध्यमिक शिक्षा बोर्डों, विभिन्न विश्वविद्यालयों में स्थित शिक्षा विभागों, शिक्षण-समितियों, शिक्षक-संगठनों तथा शिक्षा-संस्थानो द्वारा क्रमशः अर्द्ध-वार्षिक, त्रैमासिक, द्विमासिक तथा मासिक पत्रिकाएं प्रकाशित की जा रही हैं। सारे देश मे प्रकाशित होने वाली शिक्षा की इन पत्रिकाओं की संख्या 100 के आसपास है।

राजस्थान में शैक्षिक पत्रकारिता

राजस्थान मे शैक्षिक पत्रकारिता का एक गौरवशाली इतिहास रहा है। प्राप्त जानकारी के अनुसार विद्या भवन सोसायटी द्वारा सन् 1935 में प्रकाशित **बालहित** पत्र को राजस्थान से प्रकाशित होने वाली पहली शैक्षिक पत्रिका कहा जा सकता है जिसका विलय बाद मे **जन शिक्षण** नामक पत्रिका में हो गया।

पिछले लगभग पांच दशकों मे राज्य से लगभग पन्द्रह पत्रिकाएं निकली। इनमे से कुछ पत्रिकाएं किन्ही कारणो से बन्द हो गई तो कुछ नवीन पत्रिकाओं ने भी जन्म लिया।

इस समय प्रदेश में निम्नांकित शैक्षिक पत्रिकाओ का नियमित प्रकाशन हो रहा है जिन पर अगले पृष्ठो मे विस्तार से चर्चा की जाएगी :—

(1) **नया शिक्षक**, त्रैमासिक, शिक्षा विभाग (प्राथमिक एवं माध्यमिक) राजस्थान सरकार, बीकानेर।

(2) **शिविरा**, मासिक, शिक्षा विभाग (प्राथमिक एवं माध्यमिक) राजस्थान सरकार, बीकानेर।

(3) **बोर्ड शिक्षण पत्रिका**, त्रैमासिक, राजस्थान माध्यमिक शिक्षा बोर्ड, अजमेर।

(4) **समाज शिक्षण**, मासिक, राजस्थान विद्यापीठ (विश्वविद्यालय) लोकशिक्षण प्रतिष्ठान, प्रतापनगर, उदयपुर।

(5) **लोकमान्य शिक्षक**, अर्द्धवार्षिक, लोकमान्य तिलक शिक्षक प्रशिक्षण महाविद्यालय, राजस्थान विद्यापीठ (विश्वविद्यालय), डबोक, उदयपुर, राजस्थान।

(6) **अनौपचारिका**, मासिक, राजस्थान प्रौढ़ शिक्षा समिति, 7-ए, झालाना डूंगरी, संस्थान परिक्षेत्र, जयपुर।

(7) **एजूकेशनल हैराल्ड**, त्रैमासिक, श्री महेश टीचर्स कालेज, जोधपुर।

(8) **नई शिक्षा**, मासिक, 12, उगमपथ, बनी-पार्क, जयपुर।

(9) **शिक्षक-संदेश**, राजसमन्द, उदयपुर।

(10) **साक्षरता संदेश**, सेवा मंदिर, उदयपुर।

(11) **मण्डलिका**, शिक्षा उपनिदेशक कार्यालय, उदयपुर मण्डल, उदयपुर।

(12) **प्रौशिबां**, जिला प्रौढ़ शिक्षा कार्यालय, बासवाड़ा।

उपर्युक्त पत्र-पत्रिकाओं के अतिरिक्त प्रदेश से निकलने वाले प्रमुख दैनिक पत्रों, यथा **राजस्थान पत्रिका**, **नवभारत टाइम्स**, **दैनिक नवज्योति**, **राष्ट्रदूत**, **जलते दीप**, **जय राजस्थान**, **प्रातःकाल** आदि मे रविवारीय परिशिष्ट, मध्य सप्ताह परिशिष्ट, शिक्षा परिशिष्ट, परिवार परिशिष्ट आदि के माध्यम से शिक्षा, बाल मनोविज्ञान, परीक्षा आदि जनरूचि के शैक्षिक विषयों पर लेख प्रकाशित होते रहते हैं। इसी प्रकार साप्ताहिकों-मासिको में **इतवारी पत्रिका** (राजस्थान पत्रिका प्रकाशन), **राष्ट्रदूत साप्ताहिक**

(राष्ट्रदूत प्रकाशन), **जनमंगल साप्ताहिक** (राजस्थान विद्यापीठ, उदयपुर), **राजस्थान विकास मासिक** (विकास एवं पंचायत विभाग, राजस्थान की पत्रिका), में भी शिक्षा विषयक लेख, चर्चाएं, परिचर्चाएं आदि को संतोषजनक रूप से स्थान मिलता रहता है। इस दृष्टि से उदयपुर स्थित माणिक्यलाल वर्मा आदिम जाति शोध संस्थान की पत्रिका **ट्राइब** भी उल्लेखनीय है जो समय-समय पर जनजाति क्षेत्र की शिक्षा-समस्याओं पर तथ्यपरक लेख प्रकाशित करती है।

राजस्थान में शैक्षिक पत्रकारिता : विशेषताएं तथा सीमाएं

(1) संभवत: पूरे देश मे राजस्थान ही ऐसा राज्य है जहां से एक दर्जन से भी अधिक नियमित शैक्षिक पत्र-पत्रिकाएं प्रकाशित हो रही हैं।

(2) यहां के दैनिक समाचार-पत्र तथा साप्ताहित-मासिक पत्र-पत्रिकाएं भी शिक्षा विषयक सामग्री को अपने अंको मे स्थान देती है।

(3) एक-आध पत्रिका को छोड कर सभी पत्रिकाएं सरकारी, अर्द्ध-सरकारी अथवा स्वायत प्रतिष्ठानो, शिक्षण-संस्थाओं, शिक्षक-संगठनों द्वारा प्रकाशित होती हैं। पत्रिकाओं के नियमित तथा स्तरीय प्रकाशन की दृष्टि से यह लक्षण शुभ कहा जा सकता है, किन्तु यह एक विचारणीय प्रश्न है कि निजी क्षेत्र से शिक्षा जैसें महत्वपूर्ण विषय पर कोई अच्छी पत्रिका हम क्यों नही निकाल पा रहे हैं जबकि सिलाई-बुनाई, पाक कला, फैशन और मनोरंजन जैसे विषयों पर कई पत्रिकाएं आसानी से मिल जाती हैं?

(4) शिक्षक संघो द्वारा प्रकाशित पत्रिकाएं प्राय: संगठनात्मक मुद्दों पर ज्यादा केन्द्रित होती है। अकादमिक मुद्दो पर सामग्री नही होती, यह कहना तो गलत होगा किन्तु यह जरूर कहा जा सकता है कि इन पत्रिकाओं को अकादमिक और संगठनात्मक सामग्री में सन्तुलन बनाने की आवश्यकता है।

(5) विभिन्न विभागों अथवा प्रतिष्ठानो से प्रकाशित होने के कारण इन पत्रिकाओं का रुझान शिक्षा की उन सरणियो अथवा प्रशाखाओ की ओर अधिक रहता है जिनसे प्रतिष्ठान अथवा विभाग सम्बद्ध होते हैं। उदाहरणार्थ प्राथमिक एवं माध्यमिक शिक्षा से सम्बद्ध पत्रिका स्कूली शिक्षा पर अधिक बल देगी तो प्रौढ़ शिक्षा विभाग अथवा समरूपी प्रतिष्ठान या संगठन से प्रकाशित पत्रिका, प्रौढ़ शिक्षा या अनौपचारिक शिक्षा विषयक सामग्री को अपने केन्द्रीय चिन्ता का विषय बनाएगी। कहने का तात्पर्य यह है कि अभी भी एक ऐसी पत्रिका की महत्ती आवश्यकता बनी हुई है जो शिक्षा के समग्र स्वरूप को समाहित करने वाली सामग्री का दायित्व स्वीकार करे। इस सन्दर्भ मे मुझे स्मरण आता है उत्तर प्रदेश शिक्षा विभाग से निकलने वाली पत्रिका **शिक्षा** का, जो अब बन्द हो चुकी है।

(6) यदि हम शैक्षिक पत्रकारिता के माध्यम से केवल शिक्षको और शिक्षा जगत तक ही सीमित नही रहना चाहते और शिक्षा की चिन्ता को जन-जन की चिन्ता बनाना चाहते हैं, शिक्षा की चेतना को समाज के हर वर्ग तक पहुंचाना चाहते है तो हमे ऐसी पत्रिका की कल्पना भी करनी होगी जो शिक्षा की

तकनीकी सामग्री से परहेज करती हुई आम आदमी को उसके अनुभव संसार से आलोक ग्रहण करती हुई उसी को शिक्षा जैसे विषय पर शिक्षित करे। **शिविरा** पत्रिका ने इस दृष्टि से कुछ प्रयत्न किया है, फिर भी वह एक सरकारी पत्रिका है और सम्पादकों, प्रकाशको की तमाम सदेच्छाओ के बावजूद भी उसकी अपनी सीमाएं है। जैसा कि पहले संकेत दिया गया था अग्रांकित पंक्तियों मे राजस्थान से निकलने वाली कतिपय प्रमुख शैक्षिक पत्रिकाओ पर विस्तार से चर्चा की जा रही है।

जन शिक्षण (मासिक)

विद्याभवन सोसायटी, उदयपुर द्वारा प्रकाशित यह पत्रिका राजस्थान की प्राचीनतम शैक्षिक पत्रिका है जिसका शुभारंभ विद्याभवन सोसाइटी की स्थापना के चार वर्ष बाद सन् 1935 मे हुआ था। आरम्भ मे इसका नाम **बालहित** था जिसे बाद मे बदल कर **जन शिक्षण** कर दिया गया।

डा० कालूलाल श्रीमाली, डा० मन्नालाल श्रीमाली, डा० श्रीधरनाथ मुकर्जी, डा० लक्ष्मीलाल के० औड, डा० सच्चिदानन्द ढोडियाल, डा० उपेन्द्रनाथ दीक्षित, डा० श्रीमती सत्या शर्मा, श्री प्रतापसिंह सुराणा, श्री दिनेशचन्द्र जोशी, श्री केशवचन्द्र शर्मा जैसे शिक्षाविद् इस पत्रिका के सम्पादन-व्यवस्थापन पक्ष से जुडे रहे।

शिक्षा के विभिन्न पक्षों से सम्बन्धित लेख तो इस पत्रिका मे समय-समय पर प्रकाशित होते रहे पर साथ ही पी०एच०डी० तथा एम०एड० स्तर पर किये गये शोध कार्यो के शोध-सार प्रकाशित कर पत्रिका ने शिक्षा जगत को अद्यतन अनुसंधान आधारित जानकारी से सम्पन्न किया।

पत्रिका ने समय-समय पर कुछ विशेषांक भी प्रकाशित किए। कुछ उल्लेखनीय विशेषांको का विवरण इस प्रकार है :

(1) मूल्यांकन

(2) हिन्दी वर्तनी

(3) प्राक् विद्यालयी शिक्षा

(4) शिक्षक-प्रशिक्षण

लगभग बीस-पच्चीस वर्षों तक नियमित रूप से निकलने के बाद अब यह पत्रिका बन्द हो गई है। किन्तु राजस्थान मे शैक्षिक पत्रकारिता के मील के पत्थर के रूप में इसका स्मरण हमेशा किया जाएगा।

नया शिक्षक/टीचर टू डे (त्रैमासिक)

सन् 1957 से राजस्थान शिक्षा विभाग (प्राथमिक एवं माध्यमिक शिक्षा) बीकानेर से प्रकाशित होने वाली यह पत्रिका एक नियमित त्रैमासिक प्रकाशन है। मूलतः प्राथमिक एवं माध्यमिक शिक्षा की विभिन्न समस्याओ, पक्षों तथा सम्बद्ध विषयो पर गंभीर विश्लेषणात्मक लेख, अनुसंधान परक लेख तथा दस्तावेज इस पत्रिका की विशेषताएं है। पत्रिका द्विभाषी (हिन्दी-अंग्रेजी) है।

नया शिक्षक प्राय अपनें प्रत्येक अंक मे पाठको के पत्र, पुस्तक-समीक्षा, मुख्य शैक्षिक समाचार आदि भी प्रकाशित करता है। चूंकि यह राजस्थान राज्य के शिक्षा विभाग की पत्रिका है इसलिए राज्य के मुख्यमंत्री तथा शिक्षा मंत्री इसके सरक्षक होते हैं। पत्रिका के सम्पादक मण्डल में निदेशक, प्राथमिक एवं माध्यमिक शिक्षा, बीकानेर तथा विभागीय अधिकारी सम्मिलित है। पत्रिका का एक सलाहकार मण्डल भी है जिसमे प्रदेश के शिक्षा जगत से जुडे

महत्वपूर्ण व्यक्ति शामिल है।

नया शिक्षक पत्रिका के विशेषांकों की एक उल्लेखनीय परम्परा रही है। इस क्रम में हिन्दी शिक्षण, शिक्षक-प्रशिक्षण (दो अंक), शारीरिक शिक्षा, प्रशासन एवं पर्यवेक्षण, संस्था नियोजन, शिक्षा के सामाजिक आधार, अभिक्रमित अधिगम, प्रौढ़ शिक्षा, कला शिक्षण, शाला संगम, सन् 2000 मे शिक्षा, राजस्थान मे उच्च अधिकार समिति का प्रतिवेदन आदि विषयो पर संग्रहणीय विशेषाक प्रकाशित हो चुके है।

अपने सामान्य अंको में भी **नया शिक्षक** पत्रिका मे शैक्षिक नवाचारो तथा नव-विचारों पर प्रचुर मात्रा में आधिकाधिक विद्वानों के लेख प्रकाशित होते रहते हैं। पिछले कुछ अंको मे पाठ्यचर्या विकास, विज्ञान शिक्षा एवं ग्रामीण विकास, भारत मे शिक्षको की संस्थिति एवं कल्याण, शिक्षा का आधुनीकरण, जनसंख्या शिक्षा, अनौपचारिक शिक्षा, पर्यावरण शिक्षा आदि विषयो पर महत्वपूर्ण सामग्री का प्रकाशन हुआ है।

इसी क्रम मे पत्रिका ने हाल ही में अपने शिक्षा अनुसंधान विशेषांक (वर्ष 32, अंक 1, जुलाई-सितम्बर, 1989) प्रकाशित किया है। लगभग 325 पृष्ठो वाला यह अंक राजस्थान मे सन् 1975 से 1988 के बीच हुए शिक्षा-शोधकार्यो पर एक जीवन्त सर्वेक्षण कार्य है जिसमे पी०एच०डी० तथा एम०एड० स्तर पर हुए शिक्षा-शोधकार्यो का संक्षिप्त विवरण देते हुए संप्राप्तियों का उल्लेख है। यह अंक शिक्षा-शोधकर्मियो के लिए तो अत्यन्त उपयोगी है पर जो लोग राजस्थान में शिक्षा की प्रगति के बारे मे जानने के इच्छुक हैं उनके लिए भी एक सन्दर्भ ग्रंथ सिद्ध हो सकता है।

नया शिक्षक पत्रिका का लेखक-परिवार बड़ा व्यापक है। देश के कोने-कोने में इसके लेखक हैं। एन०सी०ई०आर०टी०, राज्य शैक्षिक अनुसंधान एवं प्रशिक्षण संस्थान तथा विभिन्न विश्वविद्यालयो मे शिक्षा के क्षेत्र में किए जा रहे नूतन प्रयोगों, प्रायोजनाओं तथा प्रगति विषयक जानकारी सम्बद्ध विद्वान लेखको से प्राप्त होती रहती है।

शिविरा (मासिक)

शिविरा शिक्षा विभाग, प्राथमिक एवं माध्यमिक शिक्षा, बीकानेर की लोकप्रिय मासिक पत्रिका है। इस पत्रिका में देश तथा विशेष रूप से राज्य के विभिन्न अंचलो मे होने वाले महत्वपूर्ण शैक्षिक गतिविधियों का सचित्र विवरण रहता है जिससे यह प्रत्येक विद्यालय तथा प्रत्येक शिक्षक के लिए अपनी उपादेयता सिद्ध करती है।

इस पत्रिका की एक अन्य उपयोगिता इसलिए भी है कि यह शिक्षा विभाग तथा अन्य सम्बद्ध विभागो एवं अभिकरणों द्वारा अपने कर्मचारियो के लिए समय-समय पर निकाले गये आदेश-परिपत्रों को अविकल रूप से प्रकाशित करती है। इस तरह "विभागीय गजट" के रूप मे भी इस पत्रिका की मान्यता है।

शिक्षकों द्वारा अपने शिक्षण मे गुणात्मक सुधार लाने के लिए किये जा रहे प्रयोगो तथा क्रियान्वित की जा रही प्रायोजनाओ का विवरण भी **शिविरा** समय-समय पर प्रकाशित करती है जिससे अन्य शिक्षको को प्रेरणा एवं प्रोत्साहन मिलता है। इसके अतिरिक्त पत्रिका समय-समय पर उपयोगी विषयो पर परिचर्चाएं आयोजित करती है जिससे अधिक से अधिक सख्या में शिक्षको, शिक्षाविदो एवम् शिक्षा के क्षेत्र मे कार्य करने वाले कार्यकर्ताओं

का संबंध शिविरा पत्रिका से सहज रूप से बना रहता है।

पुस्तक-समीक्षा, पाठकों की प्रतिक्रियाएं, रपटें, जन-सहयोग, शिक्षक-समाचार, आकाशवाणी के स्कूल प्रसारण कार्यक्रमों की जानकारी आदि ऐसे उपयोगी स्तम्भ इस पत्रिका में नियमित रूप से प्रकाशित होते हैं जो इसे समग्र विद्यालयी जीवन की सम्पूर्ण पत्रिका का दर्जा दिलाने में सक्षम हैं।

राजस्थान बोर्ड शिक्षण पत्रिका (त्रैमासिक)

राजस्थान माध्यमिक शिक्षा बोर्ड, अजमेर द्वारा प्रकाशित यह द्विभाषी (हिन्दी-अंग्रेजी) पत्रिका सन् 1964 में आरम्भ हुई थी। इस वर्ष पत्रिका अपना रजय-जयन्ती वर्ष मना रही है।

माध्यमिक शिक्षा बोर्ड राजस्थान, अजमेर द्वारा प्रकाशित यह पत्रिका प्रति तीसरे माह लगभग 100-125 पृष्ठों की पठनीय सामग्री नियमित रूप से प्रकाशित करती है। सामग्री मे हिन्दी तथा अंग्रेजी भाषाओ में शिक्षा के विभिन्न पहलुओं पर अनुसंधान परक, विश्लेषणपरक तथा चिन्तनपरक लेख रहते हैं, साथ ही 'हाऊ आई डू इट' स्तम्भ मे शिक्षकों द्वारा किये जा रहे प्रयोगों का विवरण, 'मार्च आफ द टाइम' में विश्व, देश तथा प्रदेश की उल्लेखनीय शिक्षा सम्बन्धी घटनाओं का विवरण, 'बोर्ड समाचार' में बोर्ड की ओर से आयोजित गतिविधियों का विवरण, 'डाक्यूमेन्ट' में किसी महत्वपूर्ण दस्तावेज का जिक्र, पुस्तक समीक्षा में शिक्षा विषयक पुस्तकों की समीक्षाएं तथा 'पाठकों के पत्र' स्तम्भ मे पाठकों की प्रतिक्रियाएं एवं सुझाव प्रकाशित होते हैं।

पत्रिका का एक परामर्शदाता मण्डल है जिसमे देश तथा राज्य के ख्यातिलब्ध शिक्षाविदों को सम्मिलित किया गया है।

बोर्ड शिक्षण पत्रिका चूंकि द्विभाषिक प्रकाशन है इसलिये यह हिन्दी लेखों का अंग्रेजी में तथा अंग्रेजी लेखों का हिन्दी मे सार-संक्षेप प्रकाशित करती है, जिससे इन दोनो में से किसी एक भाषा को जानने वाले पाठक भी लाभान्वित हो सकें।

समाज-शिक्षण (मासिक)

यह पत्रिका सन् 1949 से राजस्थान विद्यापीठ (विश्वविद्यालय) के लोक शिक्षण प्रतिष्ठान, उदयपुर द्वारा प्रकाशित हो रही है। मूलतः प्रौढ एवं समाज शिक्षा को समर्पित इस पत्रिका के प्रकाशन की प्रेरणा राजस्थान विद्यापीठ के वाईस चांसलर पं० जनार्दन राय नागर से मिली थी। वर्तमान में इसके प्रधान सम्पादक प्रख्यात प्रौढ़ शिक्षाविद् तथा अ० भा० प्रौ० शि० संघ के श्री भवानीशंकर गर्ग हैं तथा श्री सुशील कुमार इसका सम्पादक-कार्य देख रहे हैं।

पत्रिका के दो खण्ड हैं। प्रथम खण्ड मे प्रौढ़ शिक्षा, अनौपचारिक शिक्षा तथा समाज शिक्षा से सम्बन्धित लेख-आलेख, टिप्पणियां, रपटे आदि प्रकाशित होती हैं। द्वितीय खण्ड में नव साक्षर साहित्य प्रकाशित किया जाता है। 'सरल पंचतंत्र' तथा 'इतिहास के झरोखे से' द्वितीय खण्ड के लोकप्रिय स्तम्भ हैं जिनमें क्रमशः पंचतत्र की कथाओं को नव साक्षरों के लाभार्थ सरल भाषा में अनूदित करके मोटे टाइप में छापा जाता है तथा 'इतिहास के झरोखे से' स्तम्भ में इतिहास प्रसिद्ध घटनाओं को रोचक कथा-शैली मे प्रस्तुत किया जाता है।

अनौपचारिका (मासिक)

राजस्थान प्रौढ़ शिक्षण समिति, जयपुर द्वारा इस पत्रिका का प्रकाशन 1977 से नियमित रूप से हो रहा है। पत्रिका में अनौपचारिक शिक्षा, प्रौढ़ शिक्षा से सम्बन्धित लेख, आलेख, साक्षात्कार, समाचार, आयोजन-रपटें आदि रहती हैं। इसके सम्पादन से जुड़े हैं शिक्षाविद् साहित्यकर्मी तथा राजस्थान राज्य संदर्भ केन्द्र के निदेशक श्री रमेश थानवी और श्री दिनेश पुरोहित। पत्रिका में नवसाक्षरों के लिए पठनीय गद्य-पद्य की हिन्दी-राजस्थानी भाषाओं में रचित रचनाएं भी रहती हैं। कई बार भारतीय एवं विदेशी भाषाओं की श्रेष्ठ कृतियों के अनुवादों को भी स्थान मिलता है।

पत्रिका की छपाई-सफाई आकर्षक होने के साथ चित्र-सामग्री भी यथेष्ट मात्रा में रहती है। पत्रिका का समग्र क्लेवर शैक्षिक, कलात्मक एवं संप्रेषणीय रहता है। सामान्यतः पत्रिका 24 पृष्ठों की निकलती है, किन्तु विशेष अवसरों पर आकार में वृद्धि भी की जाती है।

पत्रिका की एक विशेषता यह भी है कि इसमें प्रौढ़ शिक्षा व अनौपचारिक शिक्षा केन्द्रों के माध्यम से शिक्षा प्राप्त करने वाले शिक्षार्थियों के लिए उपयोगी तथा ताज़ा प्रकाशित साहित्य की सचित्र जानकारी समय-समय पर प्रकाशित होती है जिससे ये शिक्षार्थी भी प्रेरित होते हैं तथा इन शिक्षा-अभिकरणों को भी इस नव प्रकाशित साहित्य से परिचय प्राप्त करने का अवसर मिलता है।

नई शिक्षा (मासिक)

नई शिक्षा मासिक पत्रिका की स्थापना सन् 1951 में हुई थी। अपने वर्तमान स्वरूप में इसका प्रकाशन पिछले कुछ वर्षों से नियमित रूप से हो रहा है। गैर सरकारी अथवा गैर प्रतिष्ठानी क्षेत्र से निकलने वाली इस एकमात्र नियमित पत्रिका में सामयिक विषयों पर निबन्धों के साथ विचार/सुझाव और शैक्षिक समाचार जैसे स्थाई स्तम्भ भी हैं।

पत्रिका के पिछले कुछ अंकों का अवलोकन करने से स्पष्ट होता है कि इसमें शिक्षण-विधियां, शिक्षा मनोविज्ञान, प्रौढ़ एवं अनौपचारिक शिक्षा, तुलनात्मक शिक्षा, नैतिक शिक्षा तथा शिक्षा में नवाचार जैसे विषयों का समावेश किया गया है। इन अंकों को देखने से यह सुखद लगता है कि पत्रिका शिक्षा के किसी पक्ष विशेष के प्रति आग्रहशील नहीं है, एक खुलापन जो किसी भी पत्रिका के दीर्घजीवी तथा लोकप्रिय होने के लिए आवश्यक होता है, वह इस पत्रिका में मौजूद है। नई शिक्षा नीति पर पत्रिका ने अपने कई अंकों में प्रचुर मात्रा में सामग्री प्रकाशित अवश्य की थी, किन्तु वह सामयिक आग्रह मात्र कहा जाएगा। लगभग चालीस पृष्ठों की यह पत्रिका छह-सात उपयोगी आलेख प्रतिमाह अपने पाठकों तक पहुंचाती है।

लोकमान्य शिक्षक (अर्द्धवार्षिक)

राजस्थान विद्यापीठ लोकमान्य तिलक शिक्षक महाविद्यालय, डबोक द्वारा सन् 1976 से यह पत्रिका, वार्षिक पत्रिका के रूप में आरम्भ हुई थी। परन्तु सन् 1986 से यह अर्द्धवार्षिक पत्रिका के रूप में प्रकाशित हो रही है। शिक्षा में शोधपरक आलेकों को प्राथमिकता देने वाली यह पत्रिका द्विभाषिक (हिन्दी तथा अंग्रेजी) है तथा देश के विभिन्न भागों के विद्वानों का सहयोग इसे प्राप्त है।

पिछले कुछ अंकों में शिक्षा प्रशासन, वंचित वर्ग की शिक्षा, अंग्रेजी भाषा शिक्षण, गणित शिक्षण, व्यक्तित्व के विभिन्न घटकों, कथा-कक्ष शिक्षण के विभिन्न आयामों तथा शिक्षक-प्रशिक्षण और

छात्र-अध्यापक सम्बन्ध आदि विषयों पर पत्रिका ने महत्वपूर्ण सामग्री प्रकाशित की है।

मण्डलिका (अनियतकालीन)

शिक्षा उपनिदेशक कार्यालय, उदयपुर मण्डल के तत्वावधान में उदयपुर नगर के कुछ शिक्षाविदों तथा शिक्षा प्रेमी महानुभावों द्वारा इस अनियतकालीन पत्रिका के लगभग बीस अंक प्रकाशित हुए हैं। पत्रिका का एक सलाहकार मण्डल है जिसमें शिक्षा उपनिदेशक, उदयपुर मण्डल के अतिरिक्त जिला शिक्षा अधिकारी, उदयपुर चितौड़गढ़, बांसवाडा, डूंगरपुर तथा भीलवाडा सम्मिलित हैं।

शिक्षा की ज्वलन्त समस्याओं के अतिरिक्त **मण्डलिका** में शिक्षानुसंधाता वाक्पीठ की गतिविधियो का परिचय तथा स्कूली विषयों के कक्षा-शिक्षण सम्बन्धी प्रयोगों पर लेख रहते हैं। साथ ही मण्डल स्तर पर पुरस्कृत शिक्षकों एवं मेघावी छात्रों का सचित्र परिचय तथा बोर्ड के परीक्षा परिणामों का विश्लेषण भी प्रकाशित किया जाता है। इसके अतिरिक्त महत्वपूर्ण विभागीय आदेशों को भी इस पत्रिका में स्थान मिलता है।

यदि पत्रिका का प्रकाशन नियमित हो सके तो यह मण्डल स्तर पर काफी उपयोगी सिद्ध हो सकती है।

एजूकेशनल हैराल्ड (त्रैमासिक)

सन् 1970 से श्री महेश शिक्षक महाविद्यालय, जोधपुर (अब शाह गोवर्धनलाल काबरा शिक्षक महाविद्यालय, जोधपुर) से प्रकाशित होने वाली यह द्विभाषी (हिन्दी और अंग्रेजी) पत्रिका सामग्री की दृष्टि से काफी समृद्ध कही जा सकती है।

सेवारत शिक्षकों की विभिन्न समस्याओं तथा अध्यापक शिक्षा के विभिन्न आयामो की चर्चा करने वाली इस पत्रिका को देश के शिक्षक-प्रशिक्षण तथा शिक्षानुसंधान विषय-विशेषज्ञों का सक्रिय सहयोग प्राप्त है।

'रिसर्च सेक्शन' स्तम्भ पत्रिका की एक विशिष्टता है। इस स्तंम्भ के अन्तर्गत प्रति अंक दो या तीन महत्वपूर्ण शोध प्रबन्धकों का सार प्रस्तुत किया जाता है। लगभग साठ-सत्तर पृष्ठो की सामग्री वाली यह पत्रिका आकर्षित ही नहीं करती बल्कि इसे सन्दर्भ के लिए संभाल कर रखने को भी जी करता है।

साक्षरता संदेश (मासिक)

सेवामन्दिर (प्रौढ़ एवं अनौपचारिक शिक्षा का स्वयंसेवी सस्थान), उदयपुर द्वारा प्रकाशित यह सचित्र मासिक मूलतः प्रौढ़ एवं नव-साक्षरों की आवश्यकताएं पूरी करता है। हिन्दी तथा राजस्थानी (मेवाड़ी) मे प्रकाशित यह पत्र प्रौढ़ शिक्षा विषयक ऐसी सामग्री भी हर अंक में देता है जो पाठकों मे नई चेतना का संचार तो करती ही है, साथ ही प्रौढ़ शिक्षण की पद्धतियों और प्रौढ़ शिक्षा विषयक प्रयोगों की भी जानकारी उपलब्ध कराती है।

बहुत लम्बे अरसे तक स्व० डा० मोहनसिंह मेहता (सेवा मन्दिर के संस्थापक एवं राजस्थान विश्वविद्यालय के पूर्व कुलपति) इस पत्रिका में 'भाई साब रो पत्र' नामक कालम लिखते रहे। इस कालम से डा० मेहता की प्रौढ़ शिक्षा की सूक्ष्म दृष्टि का पता चलता है। तथा यह कालम इस बात का भी एक प्रमाण है कि शिक्षा और शिक्षण की बात केवल हिन्दी या अंग्रेजी मे ही नहीं बल्कि आंचलिक बोलियों में भी उतने ही प्रभावी ढंग से की जा सकती

है जितने कि किसी अन्य भाषा में।

साक्षरता संदेश की एक विशेषता चर्चित व्यक्तियों पर विशेषांक निकालने या विशेष सामग्री प्रकाशित करने की भी रही है। इस क्रम में पत्रिका के डा० मोहनसिंह मेहता तथा बाबा साहब आमटे विषयक अंक उल्लेखनीय हैं।

जागृत शिक्षक

शिक्षा विभाग (जिला शिक्षा अधिकारी कार्यालय, उदयपुर) द्वारा जिला स्तर पर निकलने वाली इस अनियतकालीन पत्रिका में शोध विषयक लेख, जिले की शैक्षिक छात्र प्रतिभाओं का परिचय, प्रमुख शैक्षिक गतिविधियों का विवरण, पुरस्कृत शिक्षको से साक्षात्कार तथा आदेश-परिचय जैसी सामग्री प्रकाशित होती है।

जागृत शिक्षक की भूमिका को इसलिए महत्वपूर्ण माना जाएगा क्योंकि इसने जिला स्तर पर शैक्षिक-चिंतन को बढ़ावा दिया तथा शिक्षा विषयक लेखन को प्रेरित-प्रोत्साहित किया। पिछले कुछ वर्षों से इसका कोई अंक देखने में नहीं आया है।

शिक्षक-संदेश (पाक्षिक)

राजस्थान शिक्षक संघ के मुख्य पत्र के रूप मे **शिक्षक-संदेश** पत्रिका के प्रकाशन का यह पच्चीसवां वर्ष है। सन् 1965 से प्रकाशित होने वाला यह पत्र चूंकि शिक्षक संघ से सम्बद्ध है इसलिए इसमें शिक्षको की व्यावसायिक समस्याओं से सम्बन्धित सामग्री का अधिक मात्रा में होना स्वाभाविक ही है।

फिर भी इसके पिछले कुछ अंकों में जो श्री भंवर सेठ तथा श्री गिरिराज नन्दवाना के सम्पादन में राजसमन्द से निकले हैं, इस बात का प्रयत्न किया गया है कि शिक्षकों के सूचनात्मक चिन्तन और व्यावसायिक आलेखों को स्थान मिले। इन अंकों मे शिक्षा की समसामयिक समस्याओं जैसे—अंग्रेजी माध्यम के विद्यालय, नई शिक्षा नीति आदि से सम्बन्धित विचारोत्तेजक परिचर्चाएं आयोजित की गई है। इस पत्र का एक योगदान यह भी है कि इसने ग्रामीण अंचलों में कार्यरत शिक्षकों को शिक्षा पर लिखने के लिए अभिप्रेरित किया है।

12 से 18 पृष्ठ के इस बुलेटिन नुमा पत्र में शिक्षकोपयोगी राजकीय आदेश-परिचय तथा शिक्षकों की सृजनात्मक साहित्य विषयक रचनाओं का भी प्रकाशन किया जाता रहा है।

शिक्षक संघों द्वारा प्रकाशित पत्रिकाओ के प्रति शिक्षकों में एक सहज संगठनात्मक आत्मीयता-जन्य रुचि होती है। अतः इस प्रकार की पत्रिकाओं के आकार-प्रकार को और समृद्ध किये जाने की आवश्यकता है, ताकि 'फील्ड' में हो रहे शैक्षिक नवाचारों, शैक्षिक चिन्तन और सृजन को अधिकाधिक अभिव्यक्ति मिल सके।

अवगाहन

कुछ वर्ष पूर्व गांधी विद्यालय बेसिक टीचर्स ट्रेनिंग कालेज, सरदार शहर (चुरु) से **अवगाहन** नामक त्रैमासिक पत्रिका के तीन-चार अंक देखने में आये थे। ग्रामीण परिवेश के लिए उपयुक्त शिक्षा, चिकित्सा, सामुदायिक कार्य, समाज सेवा आदि पक्षों को समाहित करने वाली यह पत्रिका आरम्भ में बड़ी भव्यता के साथ प्रकाशित हुई थी। कागज, मुद्रण तथा सामग्री आदि सभी दृष्टियों से अन्य पत्रिकाओं में अपनी अलग पहचान बनाने की क्षमता प्रदर्शित करने वाली यह पत्रिका संभवतः नियमित रूप से प्रकाशित नही हो सकी।

प्रौशिबां (अनियतकालीन)

जिला प्रौढ़ शिक्षा अधिकारी कार्यालय बांसवाड़ा से पिछले दिनों **प्रौशिबां** पत्रिका का प्रकाशन हुआ। शिविरा की तर्ज पर रखे गये **प्रौशिबां** नाम वाली इस पत्रिका में सम्पादकों ने पहले अंक के लिए काफी परिश्रम से सामग्री जुटाई है।

बांसवाडा जिला आदिवासी क्षेत्र में पड़ता है, यहां प्रौढ़ शिक्षा कार्यक्रम के प्रसार की विपुल संभावनाएं भी हैं तथा आवश्यकता भी। इस दृष्टि से पत्रिका का भविष्य उज्ज्वल हो सकता है यदि इसमें आदिवासी इलाकों में प्रौढ़ शिक्षा कार्य को लेकर विविध सामग्री प्रकाशित की जाए तथा इस क्षेत्र में आने वाली कठिनाइयों को बिना लाग-लपेट के प्रस्तुत किया जाये।

उपसंहार

समाहारात्मक रूप में यही कहा जा सकता है कि राजस्थान में शैक्षिक पत्रकारिता के क्षेत्र में अग्रणी कार्य हुआ है। विभिन्न राज्यों के शिक्षा विभागों द्वारा प्रकाशित प्रायः एक या दो पत्रिकाएं तो देखने में आई हैं जैसे हरियाणा से **हरियाणा जर्नल आफ एजूकेशन**, **प्राथमिक अध्यापक**, पंजाब से **पंजाब जर्नल आफ एजूकेशन**, हिमाचल प्रदेश से **हिमशिक्षा** आदि। किन्तु ऐसी जानकारी नही मिली है कि किसी राज्य से दस-पन्द्रह ऊँचे स्तर की और नियमित पत्रिकाएं शिक्षा के विभिन्न पक्षों को लेकर प्रकाशित होती रही हों।

जहां तक **नया शिक्षक**, **शिविरा** और **बोर्ड आफ जनरल एजूकेशन** का प्रश्न है, न तो इनके सामने कोई वित्तीय समस्याएं हैं और न ही ग्राहक बनाने जैसी समस्याएं। किन्तु अन्य पत्रिकाओं के सामने ये समस्याएं निश्चय ही मुंह बाये खडी हैं जिनके रहते उनका अस्तित्व सुरक्षित नहीं कहा जा सकता। **जन शिक्षण** और **अवगाहन** जैसी पत्रिकाओं का बन्द हो जाना तथा अन्य पत्रिकाओं का वित्तीय संघर्षों को झेलते हुए येन-केन प्रकारेण निर्धारित समय के पश्चात् अंक निकालना या प्रायः दो अंकों को मिलाकर संयुक्त अंक निकाल कर किसी तरह काम चलाना हमारे सामने विचारणीय समस्या है।

इसके लिए किसी सीमा तक अध्यापक वर्ग की अपने व्यवसाय से सम्बन्धित पत्रिकाओं के प्रति अन्यमनस्कता भी उत्तरदायी है तो किसी सीमा तक प्रबन्ध-प्रकाशन-वितरण विषयक समस्याए भी। इतना सब होते हुए भी कहा जाएगा कि परिदृश्य धुंधला अवश्य है पर निराशाजनक नहीं। हम आशा करें कि कोई न कोई ऐसा रास्ता निकलेगा जिससे यह धुंधलापन छटेगा और प्रदेश में शैक्षिक पत्रकारिता की यात्रा का यह रथ निरन्तर प्रगति पथ पर अग्रसर होता रहेगा।

शिक्षक-शिक्षा कार्यक्रम में जनसंख्या-शिक्षा की आवश्यकता

डा० आर० आर० सिंह

अध्यक्ष, शिक्षा विभाग,
हडिया डिग्री कालेज, हंडिया, इलाहाबाद

डा० आर० एन० लाल

प्रवक्ता, शिक्षा विभाग,
सक्लडीहा डिग्री कालेज, वाराणसी

जनसंख्या शिक्षा का अर्थ है ''मानव जनसंख्या की प्रकृति के बारे में, तथा जनसंख्या परिवर्तन के स्वाभाविक एवं मानवीय परिणामों के बारे में विश्वसनीय ज्ञान प्राप्त करना'' (मासियालस)। डा० डी० गोपालराव के अनुसार ''जनसंख्या शिक्षा का अर्थ है ऐसा शैक्षिक कार्यक्रम जो जनसंख्या की संघटना का इस प्रकार अध्ययन करे कि तेजी से बढ़ती हुई जनसंख्या से उत्पन्न होने वाली समस्याओं के बारे में तर्क-संगत निर्णय लेने में विद्यार्थियों की सहायता कर सके''। इस प्रकार इसके अंतर्गत जनसंख्या सम्बन्धी विभिन्न क्षेत्रों के अध्ययन के साथ-साथ इनसे उत्पन्न समस्याओं का अध्ययन तथा उनका समाधान भी ढूंढ़ना है। संक्षेप में, इनके क्षेत्रों को इस प्रकार स्पष्ट किया जा सकता है।

(1) जनसंख्या संरचना—भारत एवं विश्व
(2) जनसंख्या एवं परिवार
(3) जनसंख्या एवं स्वास्थ्य
(4) जनसंख्या एवं आर्थिक विकास
(5) जनसंख्या एवं वातावरण
(6) जनसंख्या एवं शहरीकरण
(7) जनसंख्या एवं शिक्षा
(8) जनसंख्या एवं रोजगार

ऊपर वर्णित विभिन्न जनसंख्या क्षेत्रों को अलग-अलग विस्तारपूर्वक यहां व्यक्त किया जाना उपयुक्त नहीं प्रतीत होता। अतः इनको आंकड़ों की सूची में संक्षिप्तः स्पष्ट किया जा सकता है। यहां पर यह भी समझ लेना आवश्यक होगा कि जनसंख्या का विस्तार ज्यों-ज्यों हुआ है समस्यायें भी उसी प्रकार बढ़ी है। जैसे बढ़ते शहरीकरण के कारण तथा आधुनिक उद्योग-धन्धों के प्रसार के कारण जहा उत्पादकता का दर ऊचां हुआ है वही पर वातावरण में प्रदूषण की भी समस्या सामने आयी है, जिसका दुष्प्रभाव मनुष्यों के स्वास्थ्य एवं सम्पूर्ण प्राकृतिक जगत पर भी पड़ा है। यद्यपि लोगों के रहन-सहन का स्तर बढ़ा है, उनकी आय में वृद्धि हुई है फिर भी बढ़ती जनसंख्या के अनुपात में रोजगार के अवसर, आवास एवं भोजन की समस्या भी सामने आ गयी है। अतः इसके लिए यह आवश्यक हो जाता है कि जनसंख्या शिक्षा को एक महत्वपूर्ण स्थान दिया जाये। इसके लिए यह आवश्यक है कि विद्यालयों में जनसख्या-सम्बन्धी पाठ्यक्रम का समावेश किया जाये। निश्चय ही पाठ्यक्रम को प्रभावी ढंग से लागू करने में शिक्षक-शिक्षा एक महत्वपूर्ण भूमिका निभा सकती है।

जनसंख्या सम्बन्धी विशिष्ट तथ्य

जनसंख्या के विभिन्न पक्षों को तालिका में यदि निरूपित किया जाये तो यह प्रतीत होता है कि वर्ष 1951 में भारत की जनसख्या जहां 36.12 करोड़ थी वही यह 1981 में बढ़कर 68.52 करोड़, वर्ष 1988 में लगभग 78 करोड़ तथा सन् 2000

तक लगभग एक अरब हो जाने की संभावना है (तालिका-1)। इस प्रकार यह वृद्धि दर लगभग 2.25 करोड़ प्रति वर्ष की दर से हो रही है। यह एक गम्भीर चिन्ता की बात है। लड़कियों की छोटी उम्र में शादी करने की प्रथा, मृत्यु-दर में कमी, बीमारियों पर नियन्त्रण, आदि जनसंख्या वृद्धि के कारण हैं। वर्ष 1961 में मृत्यु-दर प्रति हजार लगभग 23 थी, वहीं 1981 में 15 हो गयी। इसके विपरीत जन्म-दर प्रति हजार 1961 में जहां 41 थी वही 1971 में 38 तथा 1981 में 33 ही रह गयी। इस प्रकार जहा मृत्यु-दर में कमी आयी है वहीं जन्म-दर में भी कमी आयी है। परन्तु सम्पूर्ण जनसंख्या दर की औसत में वृद्धि 2.25 करोड़ की हुई है। ग्रामीण तथा शहरी क्षेत्रों की आबादी की गणना की जाये तो वर्ष 1961 में ग्रामीण जनसंख्या में कमी आयी है। परन्तु शहरों में इनकी संख्या में वृद्धि हुई है। यह वृद्धि 1961 में 18 प्रतिशत, 1971 में 20 प्रतिशत तथा 1981 में 24 प्रतिशत हो गयी है। प्रति व्यक्ति राष्ट्रीय आय जहां 1971 में 110 अमेरिकी डालर थी वही पर 1981 में 244 तथा 1985 में 270 डालर हो गयी। बढ़ती जनसंख्या के साथ-साथ सरकारी एवं गैर सरकारी प्रयासों से भारत के साक्षरता स्तर में भी वृद्धि हुई है। यह वृद्धि 1971-81 के मध्य लगभग 7 प्रतिशत ही हुई। इस तरह वर्ष 1981 में भारत में लगभग 64 प्रतिशत लोग निरक्षर थे। निरक्षरता का यह दर विकास क्रम में काफी कम है। जबकि सरकार का यह प्रयास है कि सन् 2000 तक साक्षरता स्तर को बढ़ा कर 56 प्रतिशत तक कर दिया जायेगा। प्राथमिक विद्यालयों में अधिकाधिक नामांकन हो इसके लिए सरकार ने विभिन्न सुविधायें एवं प्रोत्साहन भी प्रदान किया है। नि·शुल्क शिक्षा के साथ-साथ नि.शुल्क भोजन की भी व्यवस्था के लिए सरकार प्रयास कर रही है। तमिलनाडु, आंध्र प्रदेश, कर्नाटक आदि प्रान्तों में यह व्यवस्था लागू भी कर दी गयी है, परन्तु उत्तर प्रदेश सरकार इस विषय में अभी उत्साहजनक प्रयास करने में सफल नहीं हुई है।

तालिका 1

भारत की जनसंख्या आंकड़ों का एक दृश्य

क्षेत्र	1971	1981	
जनसंख्या	55 करोड़	69 करोड़	1988, 78 करोड़ तथा 2000 ए०डी० लगभग 1 अरब
वृद्धि-दर (प्रतिशत)	2.20	2 25	
जन्म-दर (प्रति हजार)	37.5	32.9	
मृत्यु-दर	15.6	14.7	
शिशु मृत्यु-दर	113	129	
शहरी जनसंख्या (प्रतिशत)	19.9	24.0	
ग्रामीण जनसंख्या (प्रतिशत)	80.0	76.0	

प्रति व्यक्ति आय (यू०एस०डालर)	110	244	1985-270
साक्षरता स्तर	29.5	36.23	
साक्षरता स्तर (पु०/स्त्री)	30.55	46.89	
	18.72	24.82	

स्रोत – (1) वीमेन इन इण्डिया–1988, पृष्ठ 3, 72,334
(2) नेशनल पर्सपेक्टिव प्लान फार वीमेन (1988-2000 ए०डी०) पृ० 19, 150
(3) एन एनालिसिस आफ द सिचुएशन आफ चिल्ड्रन इन इण्डिया, 1984, पृष्ठ 20, 23

उपरोक्त विवरणों से यह स्पष्ट होता है कि जनसंख्या शिक्षा व्यक्तिगत एवं सामूहिक जीवन के विकास एवं जीवन स्तर में गुणात्मक उन्नति हेतु अत्यंत आवश्यक है। आज नवयुवकों में इसकी उपयोगिता से उन्हें अवश्य ही अवगत कराया जाना चाहिए। इससे समाज के प्रति उनमें उत्तरदायित्व, राष्ट्रीय उन्नति, सांस्कृतिक एवं नैतिक मूल्यों की रक्षा करने हेतु उन्हें प्रेरित भी किया जा सकता है।

वर्तमान भारतीय शिक्षा-व्यवस्था में जनसख्या-सम्बन्धी विचारों में निम्नॉकित अभाव है (मास्करेनहेस, 1982):

प्रथमः शिक्षण-सम्बन्धी नीतियों में जनसंख्या के विभिन्न सिद्धान्तों का अभाव;

द्वितीय· अधिजनसंख्या (ओवरपापुलेशन) सम्बन्धी कारणों के बारे में जानकारी का अभाव,

तृतीयः अधिजनसंख्या के नियन्त्रण हेतु कार्यकारी उपायों का अभाव;

चतुर्थः व्यक्तिगत प्रयासों को विशेष महत्व न दिया जाना; तथा

अंत में, वर्तमान शिक्षा युवकों के भविष्य निर्माण में विशेष सहायक नहीं है।

उपरोक्त कमियों को दूर करने के लिए सरकार ने 1969 में 'नेशनल सेमिनार इन पापुलेशन एजूकेशन' आयोजित किया। इसका उद्देश्य विद्यार्थियों को निम्नांकित बातें समझाने हेतु निर्धारित किया गया –

(1) परिवार के आकार को नियंन्त्रित करना,

(2) छोटा परिवार व्यक्तिगत स्तर पर भौतिक दृष्टि से गुणात्मकता को ऊँचा उठा सकता है,

(3) जनसंख्या को सीमित करने से राष्ट्रीय विकास तथा उच्च जीवन स्तर का विकास किया जा सकता है,

(4) परिवार के स्वास्थ्य एवं कल्याण हेतु नयी पीढ़ी को आर्थिक दृष्टि से समुन्नत करने का विचार।

जनसंख्या शिक्षा पर यूनेस्को ने एक कार्यशाला आयोजित करके निम्नांकित लक्ष्यों पर बल दिया है –

(1) मूलभूत जनसंख्या सम्प्रत्यय, प्रक्रिया तथा

विधियों का ज्ञान कराना,

(2) जनसंख्या की स्थिति का सूक्ष्म तथा वृहत स्तर पर ज्ञान कराना,

(3) जनसंख्या वृद्धि को निर्धारित करने वाले तत्वों से अवगत कराना,

(4) जनसंख्या वृद्धि के परिणाम अथवा प्रभावों से अवगत कराना,

(5) प्रजनन दर की प्रक्रिया का ज्ञान कराना,

(6) राष्ट्रीय तथा अंतर्राष्ट्रीय जनसंख्या-सम्बन्धी नीतियों एवं कार्यक्रमों से भिज्ञ कराना।

यदि उपरोक्त उद्देश्यों की सम्प्राप्ति हो जायेगी तो विद्यार्थियों में आधुनिक विश्व की एक महत्वपूर्ण संघटना—जनसंख्या की तेजी से वृद्धि, उसके कारणों तथा निहितार्थो के प्रति सजगता आयेगी। इसके अतिरिक्त यदि इन लक्ष्यों को प्राप्त करना है तो निम्नांकित क्षेत्रों में इसके विस्तार एवं समावेश हेतु प्रयास करना होगा –

(1) पाठ्यक्रमों में वैधानिक स्थान देना,

(2) नवीन पाठ्य-पुस्तकों में नवीन जनसंख्या नीतियों की संस्तुति देना,

(3) इसके लिए वाह्य परीक्षा की व्यवस्था करना,

(4) निरीक्षकों, पर्यवेक्षकों का इसके बारे में कार्य निर्धारित करना,

(5) सेवाकालीन-शिक्षा में इसका स्थान निर्धारित करना, तथा

(6) अनुभवी अध्यापकों को सेवारत-शिक्षक-शिक्षा में लगाना।

जनसंख्या-शिक्षा तथा शिक्षक-शिक्षा

जनसंख्या शिक्षा की महत्ता को ध्यान में रखते हुए यह आवश्यक हो जाता है कि इसे शिक्षक-शिक्षा कार्यक्रम में भी उचित स्थान दिया जाये। इसके लिए एन० सी० ई० आर० टी० ने 1972 में एक कार्यशाला आयोजित की जिसमें देश के विभिन्न प्रशिक्षण महाविद्यालयों, विश्वविद्यालयों के प्राध्यापकों ने विशिष्ट सुझाव दिये। सुझाव विभिन्न स्तर पर इस प्रकार निर्धारित किये गये –

(अ) राष्ट्रीय स्तर : एन० सी० ई० आर० टी० की जनसंख्या इकाई अखिल भारतीय स्तर पर विश्वविद्यालयों के अधिष्ठाता, अध्यक्ष, प्राचार्य, प्राध्यापकों को कार्यशाला में आमंत्रित करेगी और जनसंख्या शिक्षा हेतु एक पाठ्यपुस्तक की रचना करेगी। इसके उपरान्त इसके संबध में विभिन्न शोध-कार्य हेतु प्रेरणा, स्कीम, प्रोजेक्ट हेतु अनुदान भी प्रदान करेगी। इससे प्रशिक्षण केन्द्रों (शिक्षक) तथा जनसंख्या इकाई (एन० सी० ई० आर० टी०) के मध्य सामंजस्य स्थापित होगा।

(ब) प्रांतीय स्तर :शिक्षक-शिक्षा केन्द्रों में एक इकाई स्थापित की जायेगी जो कि एन० सी० ई० आर० टी० से सामंजस्य रखेगी तथा उसमें सेवारत-शिक्षक-शिक्षा हेतु उक्त केन्द्र आवश्यक सामग्री भी उपलब्ध करायेगी।

(स) विश्वविद्यालय स्तर बी०एड० तथा एम०एड० स्तर पर विश्वविद्यालय की विद्वत परिषद् विचार विमर्श करके जनसंख्या-सम्बन्धी पाठ्यक्रम को अनिवार्य अथवा वैकल्पिक स्तर पर निर्धारित करेगी। इसके अतिरिक्त उक्त विषय में शोधकार्य करने हेतु शोध-केन्द्रों की स्थापना तथा छात्रवृत्ति भी प्रदान करने की व्यवस्था करेगी।

(द) व्यावसायिक स्तर :विभिन्न व्यावसायिक संगठनों जैसे अखिल भारतीय शिक्षा महासंघ; अखिल भारतीय शिक्षक-प्रशिक्षण संघ (आई० ए०

टी० ई०) आदि संगठनों को कम से कम एक सत्र **जनसंख्या शिक्षा हेतु निर्धारित करने के लिए सुझाव दिया गया तथा इन्हें विभिन्न सामुदायिक संगठनों के** मध्य सामंजस्य स्थापित करके जनसंख्या-शिक्षा, वातावरण-शिक्षा, परिवार-कल्याण कार्यक्रम आदि को संचालित करने हेतु प्रेरित किया गया। शासन ने भी इसके प्रति रुचि दिखाकर धन की भी व्यवस्था की। इसका परिणाम भी संतोषजनक रहा।

नवम्बर, 1969 में जोधपुर में आयोजित वार्षिक समारोह में अखिल भारतीय **शिक्षक-प्रशिक्षक संघ ने विद्यालय पाठ्यक्रम तथा शिक्षक-प्रशिक्षण केन्द्रों में जनसंख्या-शिक्षा लागू करने पर बल दिया तथा यह सुझाव प्रस्तुत किया कि** सेवारत-शिक्षक शिक्षकों के लिये विभिन्न कैम्पों में इसके प्रशिक्षण की उपयुक्त व्यवस्था की जाये। इसी क्रम में वर्ष 1970 में ए० आई० एफ० ई० ए० ने आई० ए० टी० ई० के सहयोग से जनसंख्या-शिक्षा पर एक कार्यशाला आयोजित की और निम्नांकित क्षेत्रों पर विचार-विमर्श किया–

I : **जनसंख्या-समस्या एक चुनौती**– भारतीय **जनसंख्या, जनसंख्या वृद्धि तथा गति, भारतीय स्थिति का विश्व के परिप्रेक्ष्य में विचार।**

II : **जनसंख्या वृद्धि तथा खाद्य आपूर्ति**– खाद्य तथा आर्थिक समस्या, अनाज का उत्पादन, अधिजनसंख्या के कारण तथा कुपोषण।

III : **स्वास्थ्य**– जनसंख्या वृद्धि तथा स्वास्थ्य, अधिजनसंख्या का स्वास्थ्य पर प्रभाव।

IV : **रहन-सहन का स्तर**– जनसंख्या विस्तार का रहन-सहन के स्तर पर प्रभाव तथा आर्थिक वृद्धि।

V : **छोटा परिवार उत्तम जीवन के लिए**– परिवार रचना, उत्तरदायित्व, परिवार का आकार तथा उसे प्रभावित करने वाले तत्व, जनसंख्या नियंत्रण एंव आवश्यकता तथा विधियां।

VI : **जनसंख्या वृद्धि तथा शिक्षा**– अधिजनसंख्या तथा शिक्षा में इसका उपयोग, सामाजिक मूल्य एवं शिक्षा।

उपरोक्त विषय-वस्तु अधिकाधिक विषय-**केन्द्रित** होने के कारण कक्षा में इसके कौशलों तथा विधियों का वास्तविक प्रयोगात्मक स्वरूप निर्धारित नहीं हो सका। इस कारण 1970 में शिक्षा तथा मनोविज्ञान संकाय, बड़ौदा ने जनसख्या **शिक्षा केन्द्र** की स्थापना करके प्रशिक्षणार्थियों हेतु एक पाठ्यक्रम निर्धारित किया। इसे सक्षिप्त में इस प्रकार व्यक्त किया जा सकता है–

इकाई-1: **जनसंख्या शिक्षा का उद्देश्य एवं लक्ष्य**– विश्व तथा भारत में जनसंख्या समस्या, कार्यक्रम विभिन्न स्तर पर, शैक्षिक कार्यक्रम माध्यमिक विद्यालयों में, राष्ट्रीय उन्नति में सहायक जनसंख्या-शिक्षा, जन्म नियंन्त्रण, सामाजिक तथा आर्थिक क्षेत्र एवं जनसंख्या, आदि।

इकाई-2: **जनसंख्या वृद्धि तथा शिक्षा का सम्बन्ध**–जनसंख्या विस्फोट तथा इसका कुप्रभाव, रचनात्मक चिंतन, खोज, कल्पना, समस्या समाधान, सामाजिक परिवर्तन के संदर्भ में जनसख्या-शिक्षा, आदि।

इकाई-3. **विद्यालयों के पाठ्यक्रम में जनसंख्या-शिक्षा**–जनसंख्या गति, जन्मदर, मृत्युदर स्वास्थ्य, खाद्य, पोषण, आर्थिक विकास, रोजगार के अवसर, नागरिक दायित्व, आदि।

इकाई-4: **जनसंख्या शिक्षा की विधियां तथा पहुंच का मार्ग**– परोक्ष व अपरोक्ष विधियां, सहगामी क्रियाओं के माध्यम से जनसंख्या शिक्षा को प्रयोगात्मक मार्ग प्रदान करना, पाठ-नियोजन, वाद-विवाद, सिम्पोजिया, सामुदायिक सर्वेक्षण, आदि।

इकाई-5: **जनसंख्या शिक्षा में मूल्यांकन**– विभिन्न परीक्षणों, प्रपत्रों का प्रयोग, प्रेक्षण, साक्षात्कार, आदि विभिन्न मूल्यांकन रीतियां।

इकाई-6: **शिक्षकों की भूमिका तथा जनसंख्या शिक्षा**– शिक्षक सामाजिक परिवर्तन में सहायक, शिक्षक राष्ट्रीय विकास तथा नियोजन में सहायक, जनसंख्या नियंत्रण कार्यक्रमों में सहायक, सामाजिक आर्थिक समस्याओं के सन्दर्भ में शिक्षकों का ज्ञान, खोजों में सहायक शिक्षक, इत्यादि।

उपरोक्त कार्यक्रमों के अतिरिक्त प्रशिक्षणार्थियों हेतु कुछ प्रायौगिक कार्य तथा पाठ योजनाओं का निर्माण, जनसंख्या सम्बन्धी सूचनाओं के सन्दर्भ में आंकड़े एकत्रित करना, छात्रों का नामांकन विद्यालयों में तथा जन्म व मृत्यु-दर का पंजीकरण कराने हेतु प्रयोगात्मक सुझाव देना, रोजगार, परिवार कल्याण केन्द्रों में जाकर उनका लेखा बद्ध करना।

जनसंख्या सम्बन्धी विभिन्न पाठ्य वस्तुओं को बड़ौदा केन्द्र ने प्रस्तुत करके एक सराहनीय कार्य किया है, जिसका परिणाम यह हुआ है कि समस्त भारतवर्ष के लगभग 36 विश्वविद्यालयों में इसके अध्ययन की पर्याप्त सुविधा उपलब्ध करायी गयी तथा शिक्षक-शिक्षा केन्द्रों में भी जनसंख्या शिक्षा की आवश्यकता एवं उपयोगिता को देखते हुए बी० टी० सी०, बी०एड०, एम०एड० स्तर पर पाठ्यक्रम जोड़े गये, जिसका लाभदायक परिणाम भी देखने को मिल रहा है। अत में, शिक्षक-शिक्षा में अनुकूलतम नियोजन हेतु जनसंख्या-शिक्षा की उपयुक्त व्यवस्था में डा० मास्करेनहेस ने निम्न सुझाव प्रस्तुत किया। यह सुझाव जनसंख्या-शिक्षा की प्रगति में सहायक भी सिद्ध हो सकता है–

1– शिक्षक-शिक्षा कार्यक्रम में जो भी पाठ्य-वस्तु निर्धारित की जाये वह उपयोगी तथा लक्ष्य प्राप्त करने योग्य हो;

2– औपचारिक शिक्षा व्यवस्था के साथ-साथ शिक्षकों को इसके दायित्व से अवगत कराया जाये;

3– जनसख्या-शिक्षा एक नये विषय के रूप में न लागू करके पाठ्यक्रम में समन्वित रूप में लाई जाये,

4– जनसंख्या सम्बन्धी पाठ्यवस्तु को शिक्षा विशेषज्ञों की सहायता से ही क्रियान्वित किया जाये;

5– **प्रौढ़ों के लिए भी क्रियात्मक कार्यक्रम पूरे**

उत्साह के साथ लागू किये जायें।

6- एक विस्तृत जनसंख्या शिक्षा कार्यक्रम लागू किया जाये, तथा

7- विश्वविद्यालयों, महाविद्यालयों, व्यावसायिक केन्द्रों, सगंठनों, संघों एवं अन्य संस्थाओं को भी उच्च प्राथमिकता प्रदान कर जनसंख्या शिक्षा कार्यक्रमों तथा नीतियों को लागू करने हेतु उचित प्रोत्साहन एवं साधन उपलब्ध कराये जायें।

इस सन्दर्भ में विश्वविद्यालय अनुदान आयोग ने भी एक सराहनीय कार्य किया है। इसके लिए आयोग ने विश्वविद्यालयों तथा महाविद्यालयों में 31 मार्च 1987 तक राष्ट्र की प्रगति में सहायक 1400 जनसंख्या शिक्षा क्लबों को विशेष सहायता प्रदान की है। इन क्लबों में वाद-विवाद प्रतियोगिता, निबंध-लेखन, समूह-विवाद, विशेषज्ञों का व्याख्यान, प्रसार क्रियायें, श्रव्य-दृश्य कार्यक्रम आदि क्रियायें क्रियान्वित की गयी। इतना ही नहीं, 12 जनसंख्या केन्द्रों ने पूर्णरुपेण कार्य करना भी आरम्भ कर दिया है। इन केन्द्रों ने यूनाइटेड नेशन्स फन्ड फार पापुलेशन एक्टिविटीज (यू० एन० एफ० पी० ए०) तथा यू० जी० सी० के सम्मिलित प्रयास से प्रशिक्षण कार्यक्रम सेवारत-शिक्षक-शिक्षा कार्यक्रम, जनसंख्या-सम्बन्धी समन्वित शिक्षा, श्रव्य-दृश्य शिक्षा, मूल्यांकन आदि विषयों पर विभिन्न उपयोगी क्रियाओं को सम्पन्न भी किया है, जिससे देश के विभिन्न नागरिकों को अपेक्षित लाभ भी प्राप्त हो रहा है। इसी संदर्भ में वर्ष 1986-87 में टास्कफोर्स तथा स्रोत केन्द्रों की एक सभा आयोजित की गयी जिसके उपयोगी लक्ष्य इस प्रकार निर्धारित किये गये–

1- प्रत्येक स्रोत केन्द्र, प्रशिक्षण केन्द्रों तथा जनसंख्या शिक्षा शिक्षकों को स्रोत पुस्तक उपलब्ध करायेगा।

2- भारतीय विकास गति तथा जनसंख्या शिक्षा पर विशिष्ट सामग्री प्रकाशित की जायेगी तथा स्नातक, परास्नातक स्तर पर पाठ्यक्रमों की रूपरेखा निर्धारित करके उसे विभिन्न केन्द्रों पर भेजेगा।

3- शिक्षकों, छात्रों तक सम्बन्धित प्रकाशित सामग्री पहुचांयी जायेगी तथा उनके प्रशिक्षण की व्यवस्था भी सुलभ कराई जायेगी।

4- शोध कार्यो हेतु सदर्भ ग्रन्थ सामग्री तैयार की जायेगी।

5- प्रसार कार्यक्रमों के माध्यम से जनसंख्या शिक्षा हेतु वीडियो फिल्म, स्लाइड, चार्ट आदि तैंयार करके जनसंख्या शिक्षा केन्द्रों को पहुॅचायी जायेगी, तथा

6- दो सूचनापत्रों (न्यूज लैटर) का प्रकाशन करके जनसंख्या शिक्षा कार्यक्रमों के बारे में जनमानस में जागृति पैदा की जायेगी।

वर्ष 1987-88 में निम्नलिखित केन्द्रों ने जनसंख्या-शिक्षा सम्बन्धी कार्यक्रम आयोजित करके एक महत्वपूर्ण तथा सराहनीय भूमिका निभायी। ये केन्द्र है–

(1) गुजरात विद्यापीठ, अहमदाबाद–वर्कशाप आन प्लानिंग सैम्पुल मैटीरियल्स फार टीचर्स एण्ड स्टूडेन्ट्स।

(2) एस० एन० डी० टी० महिला विश्वविद्यालय, बम्बई– ट्रेनिंग आफ रिसोर्स सेन्टर पर्सोनेल।

(3) पूना विश्वविद्यालय– वर्कशाप आन आडियो-विजुवल मैटीरियल।

(4) रांची विश्वविद्यालय– सेमिनार आन रिसर्च

इन पापुलेशन एजूकेशन।

(5) केरल विश्वविद्यालय— समर इन्स्टीट्यूट।

(6) दिल्ली विश्वविद्यालय— सेमिनार आन मानिटरिंग एण्ड इवेल्युएशन डिजाइन।

(7) गुजरात विद्यापीठ, अहमदाबाद— वर्कशाप आन करिकुलम फार पापुलेशन एजूकेशन एण्ड एक्सटेन्शन एक्टिविटी।

जनसंख्या-शिक्षा की शिक्षक-शिक्षा में उपयोगिता

1—शिक्षक-शिक्षा में जनसंख्या शिक्षा की उपयोगिता को दर्शाते हुए प्रो० वी० के० आर० वी० राव ने लिखा है कि यह कार्यक्रम मानवीय स्रोतों के विकास का कार्यक्रम है तथा यह अपेक्षित मूल्यों और अभिवृत्तियों के विकास पर बल देता है।

2—टेलर महोदय ने लिखा है कि यह शिक्षा एक ओर तो परिवार को नियोजित करने की प्रेरणा प्रदान करती है दूसरी ओर जनसंख्या समस्या से सभावित परिणामों के विकल्पों की जानकारी कराती है। शिक्षकों को इसकी उपयोगिता को अवश्य ही स्वीकार करना चाहिए।

3—स्टेनगर के कथनानुसार— चूंकि मानव का व्यवस्थित विकास समाज में ही होता है और समाज की जनसंख्या विशिष्ट पर्यावरण में ही निवास करती है, अत· जनसंख्या को पर्यावरण से पृथक किया जाना असम्भव ही है। इस प्रकार यह शिक्षा पर्यावरण सम्बन्धी भी सूचनायें प्रदान करता है। शिक्षक-शिक्षा में आज इसकी एक अत्यावश्यक आवश्यकता महसूस की जा रही है। इसीलिए पंजाब विश्वविद्यालय ने बी० एड०, एम० एड० पाठ्यक्रम में इसका समावेश भी किया है।

4—जनसंख्या-शिक्षा को दो प्रकार के कार्यक्रमों द्वारा सम्पादित किया जा सकता है, पहला अल्पकालिक तथा दूसरा दीर्घकालिक। वैलैड के अनुसार 3 माह से लेकर 6 माह तक के प्रशिक्षण द्वारा अध्यापकों को इस योजना की क्रियान्विति के लिए तैयार किया जा सकता है।

5—एन० सी० ई० आर० टी० ने जनसंख्या शिक्षा की उपयोगिता को ध्यान में रखकर ही प्राथमिक, माध्यमिक, उच्चतर माध्यमिक, प्रशिक्षण आदि पाठ्यक्रमों में समाविष्ट किया है। शिक्षक इसमें पूर्ण समर्थन भी दे रहे हैं। निश्चय ही इससे बालको को अधिकाधिक लाभ भी प्राप्त हो रहा है।

6—इस शिक्षा द्वारा दहेज, महंगाई, बेरोजगारी आदि राष्ट्रीय समस्या से बालकों को यथावश्यक ज्ञान प्रदान किया जाता है। इससे भविष्य के सम्बन्ध में छात्रों में आत्म-विश्वास एवं सामंजस्य हेतु तत्पर रहने का अवसर भी प्राप्त होता है।

संक्षेप में, जनसंख्या शिक्षा अध्यापकों के ज्ञान में उन्नति, समाज की विकास प्रक्रिया को समझने तथा सामाजिक परिवर्तनों, समस्याओं से सम्बन्धित जानकारी प्रदान करती है और उनसे सामंजस्य रखने की क्षमता उत्पन्न करती है। अध्यापकों तथा अध्यापक प्रशिक्षकों को इसकी महत्ता को स्वीकार करके राष्ट्रीय प्रगति, सांस्कृतिक एकता आदि क्षेत्रों में सहायक होना चाहिए। इससे हमारे छात्रों, अभिभावकों में उत्कृष्ट मनोभाव उत्पन्न होंगे और सम्पूर्ण भारत की विकास प्रक्रिया की गति भी तीव्र होगी। एन० सी० ई० आर० टी० का शिक्षक-शिक्षा प्रभाग इस कार्यक्रम को प्रभावी बनाने में अभी भी तल्लीन है। इसी कारण सरकार की शिक्षा-सम्बन्धी राष्ट्रीय नीति (1986) ने जनसंख्या-शिक्षा के प्रसार एवं विकासक्रम को तीव्र गति देने में विशेष योगदान दिया है। सरकार का यह उपयुक्त प्रयास प्रशंसनीय है। शिक्षक-संघों ने इस कार्यक्रम को सफल बनाने में जो सहयोग प्रदान किया है वह विशेष अनुकरणीय है।

सदर्भ

मास्करेनहेस, एम० एम०; पापुलेशन एजूकेशन फार क्वालिटी आफ लाइफ, आई० वी० एच० पब्लिशिंग कम्पनी, कलकत्ता, 1982

अग्रवाल, के० एन० (एडि०); **अपडेट ग्रोथ,** डिपार्टमेन्ट आफ पीडियाट्रिक्स, बी० एच० यू०, वाराणसी, 1988

डिपार्टमैन्ट आफ फेमिली वेलफेयर; **लेक्चर सिरीज़ आन पापुलेशन एजूकेशन,** यू० जी० सी०, नई दिल्ली, 1982

अग्निहोत्री, रवीन्द्र, **भारतीय शिक्षा की वर्तमान समस्यायें,** रिसर्च पब्लिकेशनस, जयपुर, 1988

नरायन, वी० तथा सी० पी० प्रकाशन (एडि०); **पापुलेशन पालिसी-पर्सपेक्टिव्स इन डेवलपिंग कट्रीज,** हिमालया पब्लिशिंग हाउस, बम्बई, 1983

श्रीवास्तव, ओ० एस० तथा कला श्रीवास्तव, **जनसंख्या का अर्थ व समाजशास्त्र,** सरस्वती सदन, दिल्ली, 1982

परमाजी, एस०, **डिस्टैन्स एजूकेशन,** स्टरलिग पब्लिशर्स प्रा० लि०, नई दिल्ली, 1984

आई० सी० एस० एस० आर०; **न्यूज लैटर,** अंक 18(3), अक्टूबर-दिसम्बर, 1987

रिव्यू आफ सौशलवर्क इन एजूकेशन, यू० जी० सी०, 1980

अग्रवाल, जे० सी०; **भारतीय शिक्षा की वर्तमान समस्यायें,** आर्य बुक डिपो० नई दिल्ली, 1982

अग्रवाल, जे० सी०; **नयी शिक्षा नीति,** प्रभात प्रकाशन, दिल्ली, 1986

वीमेन इन इण्डिया– स्टैटिस्टिकल प्रोफाइल, 1988, डिपार्टमैन्ट आफ वीमेन एण्ड चाइल्ड डेवलपमेन्ट, नई दिल्ली

एनुअल रिपोर्ट; यू० जी० सी० नई दिल्ली, 1986-87

स्टेटस आफ वीमेन थ्रू करीकुलम; एन० सी० ई० आर० टी०, 1984

इम्पावरमेन्ट आफ वीमेन थ्रू एजूकेशन; एन० सी० ई० आर० टी०, नई दिल्ली, 1987

एन एनालिसिस आफ दि सिचुएशन आफ चिल्ड्रन इन इण्डिया; यूनिसेफ, 1984

पापुलेशन एजूकेशन फार टीचर्स; एन० सी० ई० आर० टी०, 1972

पूर्वी उत्तरप्रदेश के शिक्षक-प्रशिक्षकों एवं शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति का तुलनात्मक अध्ययन

डा० कमला प्रसाद सिंह

प्राध्यापक, प्रशिक्षण विभाग
श्री गणेश राय स्नातकोत्तर महाविद्यालय
डोभी, जौनपुर 222149

आधुनिकता परिवर्तन की एक प्रक्रिया है। विभिन्न समुदायों और समाजों में परिवर्तन का स्वरूप तथा इसकी प्रकृति भिन्न हो सकती है किन्तु कोई भी समाज परिवर्तन का अपवाद नही हो सकता। आधुनिकता इसी परिवर्तन तथा विकास की प्रक्रिया से सम्बद्ध है जिसके मूल में वैज्ञानिक और प्रौद्योगिक प्रगति है। यह प्रक्रिया सामाजिक जीवन के प्रत्येक क्षेत्र में लागू होती है। कुछ विद्वानों का मत है कि पाश्चात्य संस्कृति के गुण भारतीय संस्कृति में प्रवेश कर रहे है। खान-पान, वेश-भूषा, बोल-चाल, विवाह पद्धति, भवन-निर्माण, आदि सभी क्षेत्रों में हम पश्चिम का अनुकरण कर रहे है। वस्तुतः यह अनुकरण आधुनिकीकरण न होकर सांस्कृतिक परिवर्तन है। जब किसी समाज में आधुनिकता का समावेश होता है तो उसमें तकनीकी, विवेकशीलता, निरपेक्षता तथा नवीनता जैसे प्रमुख तत्व परिलक्षित होने लगते है। भारत में जिन आधुनिक विशेषताओं का अनुकरण किया जा रहा है, वे पश्चिम के किसी देश विशेष की न होकर मुख्यतः रूस, जापान तथा अमेरिका आदि देशों से प्रभावित हैं। वास्तविकता यह है कि आधुनिकता का आरम्भ सर्वप्रथम योरुप के समाजों में हुआ परन्तु यह अब एक विश्वव्यापी अवधारणा बन गयी है। आधुनिकता का वाह्य रूप जितना ही सरल है, व्यावहारिक रूप की प्रक्रिया उतनी ही जटिल है।

आधुनिकता से तात्पर्य एक परम्परागत या पूर्व-आधुनिक समाज का ''पूर्ण'' रूपान्तरण ऐसी प्राविधिकी तथा सम्बद्ध संगठन के रूप में होता है जो पाश्चात्य के उन्नतिशील, आर्थिक दृष्टि से समृद्ध एवं अपेक्षाकृत राजनैतिक दृष्टि से सशक्त राष्ट्रों में ही उपलब्ध है। समाजशास्त्रियों ने आधुनिकता को एक ऐसी विभेदीकरण की प्रक्रिया के रूप में स्पष्ट किया है, जिसके अंतर्गत पुरानी संरचना के स्थान पर नवीन संरचना का उदय, नये व्यवसायों के बढ़ने से सामाजिक सरचना में विभेदीकरण, नयी शैक्षिक संस्थाओं का विकास तथा नये समुदायों की उत्पत्ति जैसी विशेषताएं समाज में प्रकट होने लगती है। आइजनस्टेड[1] के अनुसार आधुनिकता द्विपक्षीय विवेचन से सम्बद्ध है— संरचनात्मक विशेषतायें एवं सामाजिक-सांस्कृतिक विशेषताओं का अनुकरण। सरचनात्मक विशेषताओं के आर्थिक विशेषीकरण, नगरीकरण, गतिशीलता में वृद्धि, शिक्षा का विस्तार, राजनैतिक सत्ता का विकेन्द्रीकरण, जीवन के सभी पक्षों में राजनीति का प्रवेश, परम्परागत अभिजात वर्ग की शक्ति में कमी, जन-सामान्य की राजनैतिक सहभागिता में वृद्धि आदि प्रमुख तत्व है।

आधुनिकता का दूसरा पक्ष विकास और परिवर्तन की प्रक्रिया से सम्बद्ध है जो सामाजिक, सांस्कृतिक एवं राजनैतिक विकास के रूप मे स्पष्ट होता है। यह स्थिति न केवल निरन्तर होने वाले परिवर्तनों का बोध कराती है बल्कि इसके अन्तर्गत ऐसे परिवर्तनों का समावेश है जो एक समाज के संस्थागत नियमों से भिन्न प्रकृति के भी होते हैं। मनोविज्ञान में आधुनिकता की अवधारणा को प्राचीनता तथा नवीनता के संदर्भ में व्यक्त किया गया है। मनोवैज्ञानिकों के अनुसार आधुनिकता एक ऐसा दृष्टिकोण है जो प्राचीन को नवीन के अधीन करता है तथा प्राचीनता को नवीनता के आधार पर संतुलित करता है। यह सतुलन दो विधियों से सम्पन्न होता है। प्रथम क्रान्तिकारी विधि जो ''पुरातन'' के स्थान पर ''नूतन'' को ऐसा प्रयुक्त करती है कि पुरातन अस्तित्वविहीन हो जाता है तथा दूसरी विधि रूढ़िवादी परिवर्तन की है जो प्राचीनता के साथ नवीनता का प्रयोग करते हुए प्राचीनता के स्वरूपों का परिमार्जन या संशोधन कर दे, जैसे स्वामी विवेकानन्द द्वारा हिन्दू धर्म की व्याख्या। आधुनिकता एकत्ववाद से बहुत्ववाद की ओर मानव की अनन्त यात्रा है। आधुनिकता मानव समाज की वह विकासवादी प्रक्रिया है जिसमें नये ज्ञान और विचारों का समावेश होता है। व्यावहारिक विज्ञानों की दृष्टि से शक्ति, यौवन, कौशल तथा विवेक जैसे मानव कल्याणकारी तत्वों की खोज आधुनिकता द्वारा ही होती है।

आधुनिकता के क्षेत्र में शिक्षक की भूमिका

आधुनिक भारतीय समाज आज उन्नति के ऐसे कगार पर खडा है जहां उसमें धर्म-निरपेक्ष, समाजवादी, राष्ट्रीय एकता और लोक कल्याणकारी प्रजातंत्रीय भावनाओं का विकास करना आवश्यक हो गया है। इस कार्य के सम्पादन की अपेक्षा शिक्षक से की जाती है। अतः सामाजिक तथा राष्ट्रीय विकास में शिक्षक की भूमिका ''रिंग मास्टर'' जैसी होती है। इसका प्रमुख कार्य बालक में सामाजीकरण, ज्ञानवर्धन तथा अच्छी आदतों का निर्माण करना माना जाता है। परम्परागत समाजों में सरलता, पिछड़ापन, प्राचीन मूल्यों और जीवन पद्धतियों का प्रचलन होता रहा है। शिक्षक समाज द्वारा स्वीकृत और जीवनोपयोगी माना जाने वाला ज्ञान, कुशलताओं, व्यवसायिक क्षमताओं तथा नैतिकता सिखाने को ही अपना कार्य मानता है। लेकिन भारत जैसे विकासशील देश में परम्परागत समाजीकरण से काम नही चलेगा क्योंकि ऐसे समाज के अज्ञात भविष्य में अनेकानेक अप्रत्याशित, चौका देने वाली तथा आकस्मिक परिवर्तन की घटनायें घट सकती हैं। अतः शिक्षक को नये सामाजिक मूल्यों की स्थापना करनी होगी तथा उसे ''समाज-सुधारक'' की भूमिका भी निभानी होगी ताकि देश को सामाजिक तथा सास्कृतिक कुरीतियों से मुक्ति दिलायी जा सके। देश, काल, सामाजिक परिस्थिति तथा भावी माँगों को ध्यान में रखते हुए आवश्यक नये मूल्यों ज्ञान, व्यवस्थाओं का समझदारी के साथ चयन करते हुए परम्परागत मूल्यों तथा शिक्षण-विधियों से इनका तादात्म्य स्थापित करना होगा ताकि नये मूल्य सामाजिक विद्रोह का रूप न ले लें। आधुनिक छात्र केवल पाठ्यक्रम द्वारा ज्ञान-प्राप्ति से ही संतुष्ट नहीं होगा, अपितु उसमें ऐसे प्रकार्यात्मक मूल्य, दृष्टिकोण, कुशलतायें तथा संकल्प विकसित करने होंगे जिनसे वह न केवल वर्तमान बल्कि अज्ञात भविष्य की आवश्यकताओं को परिपूर्ण करने वाली सामाजिक जीवन की कठिनाइयों का अनुभव न करें। राष्ट्रीय एकीकरण की दिशा में भी शिक्षक का दायित्व कम नही होगा क्योंकि वह एक धर्मनिरपेक्ष तथा प्रजातंत्रीय देश का निर्माणकर्ता है। समाजवादी देश का कार्यकर्त्ता होने के कारण उससे समाज आशा

रखता है कि वह छात्रों में समाजवादी मूल्यों का प्रसार करे। विद्यार्थियों का सस्थापक नेता होने के कारण उसे संस्था तथा छात्रों की इच्छाओं, हितों तथा आदर्शों को भी बनाये रखने की दिशा में कार्य करना होगा। यह तभी सम्भव होगा जबकि हमारे प्रशिक्षकों तथा प्रशिक्षणार्थियों में आधुनिकता का संचार हो। इसीलिए प्रशिक्षणालयों में कार्यरत प्रशिक्षकों को आधुनिक बनाया जाना आवश्यक है ताकि भावी शिक्षकों को आधुनिकता सम्बन्धी ज्ञान से युक्त किया जा सके। अध्यापकों के इन्हीं दोनों समूहों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति की परख कर इस क्षेत्र में पिछड़े शिक्षकों को आधुनिकता-विकास सम्बन्धी सुझाव देना ही प्रस्तुत शोध का मूल्य मन्तव्य है।

समस्या कथन

प्रस्तुत शोध अध्ययन को ''पूर्वी उत्तरप्रदेश के शिक्षक-प्रशिक्षकों एवं शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति का तुलनात्मक अध्ययन'' नामक शीर्षक दिया गया है।

शोध के उद्देश्य

1. शिक्षक-प्रशिक्षकों तथा शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति का तुलनात्मक अध्ययन करना।

2. विभिन्न आयु-वर्ग के शिक्षक-प्रशिक्षकों तथा शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति का तुलनात्मक अध्ययन करना।

3. विभिन्न सामाजिक-आर्थिक स्तर के शिक्षक-प्रशिक्षकों तथा शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियो का उनकी आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति का तुलनात्मक अध्ययन करना।

4 विभिन्न शैक्षिक स्तर के शिक्षक-प्रशिक्षकों तथा शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति का तुलनात्मक अध्ययन करना।

5. स्त्री-पुरुष शिक्षक-प्रशिक्षकों तथा शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति का तुलनात्मक अध्ययन करना।

6. ग्रामीण एवं शहरी शिक्षक-प्रशिक्षकों तथा शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति का तुलनात्मक अध्ययन करना।

7. विभिन्न जाति के शिक्षक-प्रशिक्षकों तथा शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति का तुलनात्मक अध्ययन करना।

शोध की परिकल्पनायें

प्रस्तुत शोध कार्य में निम्नलिखित परिकल्पनाओं का सत्यापन समाहित है:

1. शिक्षक-प्रशिक्षक एवं शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति में कोई अन्तर नहीं है।

2. विभिन्न आयु के शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति में कोई अन्तर नहीं है।

3. विभिन्न सामाजिक-आर्थिक स्तर वाले शिक्षक-प्रशिक्षकों एंव शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति में कोई अन्तर नहीं है।

4. विभिन्न बौद्धिक स्तर के शिक्षक-प्रशिक्षकों एवं शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति में कोई अन्तर नहीं है।

5. विभिन्न लिगों के शिक्षक-प्रशिक्षकों एवं शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति में कोई अन्तर नहीं है।

6. गाँवों एवं शहरों में रहने वाले शिक्षक-प्रशिक्षकों तथा शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति में कोई अन्तर नहीं है।

7. विभिन्न जाति के शिक्षक-प्रशिक्षकों तथा शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति में कोई अन्तर नहीं है।

सम्बन्धित शोध-अध्ययन

शर्मा[2] का शोध-अध्ययन मुख्यत: उच्च शिक्षा और छात्रों की आधुनिकता के सह-सम्बन्धों की जॉच करने से सम्बद्ध था। शोध के परिणामस्वरूप इन्होंने बताया कि (1) उच्च शिक्षा स्तर तथा छात्रों की आधुनिकता की व्याख्या करने से कोई सार्थक परिणाम नहीं प्राप्त होते। (2) विज्ञान के छात्र अन्य संकायों के छात्रों से कहीं अधिक आधुनिक है। (3) निम्न आयु स्तर के व्यक्तियों की तुलना में प्रौढ़ व्यक्ति अधिक आधुनिक हैं। (4) युवा छात्रों तथा उनके अध्यापकों का आधुनिकता-औसत प्राप्तांक एक समान है लेकिन छात्रों की आधुनिकता पर शिक्षकों के प्रभाव सार्थक प्रमाणित हुए हैं। (5) छात्रावासों में रहने वाले छात्रों की अपेक्षा बाहर से आने वाले नियमित छात्र आधुनिकता के क्षेत्र में आगे है फिर भी प्राचीन छात्रावासीय छात्र नये छात्रावासीय छात्रों की तुलना में अधिक आधुनिक पाये गये है। (6) पूर्व शहरी आवास तथा शहरी आधुनिकता की पृष्ठभूमि छात्रों की आधुनिकता को नहीं प्रभावित करती है। (7) पूर्व सामाजीकरण चर, सामाजीकरण के बाद के चरों की तुलना में छात्रों की आधुनिकता को अधिक प्रभावित करते हैं।

शाह[3] ने गुजरात के परम्परावादी तथा आधुनिक महाविद्यालयी छात्रों का अध्ययन कर इन्हें तीन भागों में विभाजित किया– परम्परावादी, आंशिक विचलित तथा अपरम्परावादी छात्र। इन्होंने बताया कि कालेज छात्र सजातीय विवाह, संयुक्त परिवार, विवाहित महिलाओं की आत्मनिर्भरता के विषय में परम्परावादी हैं। बालक-बालिकाओं के सम्बन्ध, सहभोजी जाति, पति-पत्नी के चयन तथा आजीविका एवं व्यवसाय के विषय में आंशिक रूप से विचलित होते हैं। अपरम्परावादी छात्र प्रायः सभी उपयोगी वस्तुओं के पक्ष में पूर्ण रूप से विचलित हैं।

रुहेला[4] ''भारत में आधुनिकता के कुछ शैक्षिक सुधार'' नामक अपने शोध-पत्र में लिखते है कि आधुनिकता सामाजिक परिवर्तन की एक अद्भुत अभिव्यक्ति है। इससे शिक्षा के क्षेत्र में बहु-आयामी सुधार अपेक्षित है जो विभिन्न समूहों के लिये बहुत महत्वपूर्ण हैं। इन्होंने छात्रों के आधुनिक जीवन के प्रति निर्देश देने का भी प्रयास किया है जिसमें विद्यालयी अवधि के दौरान होने वाली विभिन्न प्रकार की तैयारियाँ सम्मिलित हैं। अध्ययन के निष्कर्ष में इन्होंने पाया कि वास्तव में आधुनिक मानव-निर्माण की दिशा में हमारे समक्ष अनेक सबल बाधायें आती हैं। परन्तु इन बाधाओं का यदि सचेतन विकास किया जाये तो ये शिक्षक तथा छात्रों की आधुनिकता की अभिवृत्ति को बढ़ाने में सहायक सिद्ध होंगी।

पाण्डेय[5] ने माध्यमिक विद्यालयों के शिक्षकों की आधुनिकता का अध्ययन कर निम्नलिखित परिणामों को निर्देशित किया है–

(1) पुरुषों की अपेक्षा महिला अध्यापिकायें अधिक आधुनिक हैं।

(2) सामाजिक-आर्थिक स्थिति तथा आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति के मध्य उच्च सकारात्मक सम्बन्ध है।

(3) नगरीय शिक्षक, ग्रामीण शिक्षकों की तुलना में

अधिक आधुनिक हैं, तथा

(4) संयुक्त पारिवारिक संरचना से सम्बद्ध शिक्षकों की तुलना में एकाकी परिवारों में रहने वाले अध्यापक अधिक आधुनिक है ।

सिंह[6] (1988) ने अवध विश्वविद्यालय में पढ़ने वाले स्नातक स्तर के 600 छात्रों को न्यादर्श मानकर ''आधुनिकता की शैक्षिणिक उपलब्धि, बुद्धि तथा सामाजिक-आर्थिक स्तर से सहसम्वन्ध का एक अध्ययन'' प्रस्तुत किया। इन्होंने आधुनिकता के विभिन्न घटकों, जैसे लिंग, जाति, आवास तथा धर्म का छात्रों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति पर पड़ने वाले प्रभाव एवं उनकी सार्थकता पर प्रकाश डाला है। सांख्यिकीय विश्लेषणों के आधार पर शोध के निम्नलिखित परिणाम प्राप्त हुए हैं—

(1) शैक्षणिक उपलब्धि का छात्रों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति के साथ सार्थक सह-सम्बन्ध है। (2) आधुनिकता की सफलता हेतु बुद्धि महत्वपूर्ण भूमिका का निर्वाह करती है। (3) सामाजिक-आर्थिक स्थिति के साथ आधुनिकता के सार्थक सहसम्बन्ध है। (4) ग्रामीण एवं नगरीय स्नातक छात्रों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति में कोई सार्थक अन्तर नहीं है। (5) महिलायें, पुरुषों की अपेक्षा अधिक आधुनिक हैं। (6) उच्च तथा अनुसूचित जाति के छात्रों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्तियों में सार्थक अन्तर पाये गये हैं। (7) मुस्लिम छात्रों की अपेक्षा हिन्दू छात्रों में आधुनिकता के प्रति अधिक अभिवृत्ति पायी जाती है।

पंगोत्रा[7] (1985) ने शिक्षण व्यवसाय का आधुनिकीकरण से सम्बन्ध ज्ञात करने के लिये चण्डीगढ़ के चार महाविद्यालयों के शिक्षकों का एक अध्ययन किया। इन्होंने आकांक्षा, नैतिकता, वचनबद्धता तथा प्रभुत्ववाद जैसे चरों का अध्ययन कर उनके सम्मिश्रण के आधार पर शिक्षकों को चार आधुनिक वर्गों में विभाजित किया। पहला वर्ग शुद्ध परम्परावादी अध्यापकों का है जिसमें कुल 11.3% अध्यापक आते हैं। दूसरे प्रकार के अध्यापक समूह को ''संक्रमिक परम्परावादी'' बताया गया है। इस कोटि में कुल 35.3% अध्यापक आते हैं। तीसरा प्रकार ''संक्रमिक आधुनिक'' अध्यापकों का है जिनकी संख्या समष्टि की 48.7% है। तथा चौथे प्रकार के अध्यापकों को ''शुद्ध आधुनिक'' कहा गया। परन्तु इस श्रेणी में केवल 4.7% अध्यापक ही आते हैं।

सिंह[8] (1972) ने वाराणसी के 300 प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति में आयु तथा लिंगगत भेद का एक अध्ययन किया। आधुनिकता की अभिवृत्ति के मापन हेतु अन्तर्प्रान्तीय प्रवजन, नारी की स्थिति, जीवन साथी का चयन, परिवार नियोजन, अन्तर्जातीय विवाह तथा सामाजिक गतिशीलता जैसे 6 प्रमुख घटकों का प्रयोग किया गया है। प्रदत्त-विश्लेषण के आधार पर निम्नलिखित परिणाम प्राप्त हुए— (1) 24 से 26 वर्ष आयु वर्ग की छात्राध्यापिकायें छात्राध्यापकों की तुलना में अधिक आधुनिक पायी गयीं। (2) तीसरे घटक के प्रति 23 वर्ष आयु की महिलाओं में पुरुषों की अपेक्षा उत्तम तथा सार्थक अभिवृत्ति पायी गयी। (3) सामाजिक गतिशीलता जैसे घटक के संदर्भ में मध्यम आयु वर्ग के पुरुष प्रशिक्षणार्थियों के प्राप्तांक अधिक थे। परन्तु सभी घटकों को एक साथ देखने से अन्ततः यही सिद्ध होता है कि पुरुष एवं महिला प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति आयुगत अभिवृत्ति में कोई सार्थक अन्तर नहीं है।

अग्रवाल[9] ने हिन्दू, मुस्लिम महिलाओं की सामाजिक तथा सास्कृतिक आधुनिकता पर शिक्षा के

प्रभाव का अध्ययन कर बताया कि आधुनिकीकरण कार्यक्रम की सफलता शिक्षा पर ही आधारित है। इस शोध कार्य में दिल्ली शहर में रहने वाली हिन्दू तथा मुस्लिम महिलाओं की अभिवृत्ति और मूल्यों का एक तुलनात्मक दृष्टांत प्रस्तुत किया गया है जिसके अग्रलिखित परिणाम प्राप्त हुए हैः (1) शिक्षित महिलायें अशिक्षित महिलाओं की तुलना में अधिक आधुनिक है। (2) हिन्दू तथा मुस्लिम महिलाओं के मध्य आधुनिकता की अभिवृत्ति में सार्थक अन्तर पाये जाते है। (3) शिक्षित लड़कियों तथा उच्च वर्ग की महिलाओं की आधुनिकता की अभिवृत्ति में कोई सार्थक अन्तर नही पाया गया। (4) पिता/पति का शैक्षिक स्तर भी महिलाओं के आधुनिक स्तर को प्रभावित करता है। (5) कुछ क्षेत्रों की शिक्षित महिलायें अशिक्षित महिलाओं की भॉति ही विचारो तथा परम्पराओं की मान्यता के विषय में संकुचित है।

शोध-विधि

प्रस्तुत शोध सर्वेक्षण पद्धति पर आधारित है, जिसका मुख्य लक्ष्य शिक्षक-प्रशिक्षक तथा शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति का मापन कर उनकी पारस्परिक तुलना करना है। शोध के विभिन्न चर आधुनिकता की अभिवृत्ति को किस सीमा तक प्रभावित करते हैं, इस की जॉच करना अध्ययन का महत्वपूर्ण पक्ष है ताकि वर्तमान एवं भावी शिक्षकों की आधुनिकता के सकारात्मक घटकों को प्रोत्साहित कर क्रियाशील बनाया जा सके। इसी प्रकार अभिवृत्ति की प्रबलता के अवरोधक तत्वों को दमित करने के ठोस उपाय भी सुझाये जा सकें। पुनः विभिन्न चरों के संदर्भ में प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति की तुलना करना आवश्यक था, क्योंकि बिना तुलना के यह बताना कठिन हो जाता कि दोनो समूहों में कौन-सा समूह आधुनिकता के प्रति अधिक तथा सार्थक अभिवृत्ति रखता है। अन्त में आधुनिकता की अभिवृत्ति के साथ कुछ चरों के सहसम्बन्ध ज्ञात कर यह देखने का प्रयास किया गया कि कौनसा घटक अध्यापक को आधुनिक बनाने में किस सीमा तक सफल तथा सहायक सिद्ध हो सकता है।

न्यादर्श

शोधकार्य में प्रदत्त संकलन हेतु ''उद्देश्यपूर्ण सामूहिक न्यादर्श विधि'' का चयन किया गया। पूर्वी उत्तर प्रदेश के अन्तर्गत आने वाले तीन मण्डलों (वाराणसी, फैजाबाद, गोरखपुर) के 15 जनपदों में से केवल 5 जनपदों को ही न्यादर्श के लिये चुना गया। जौनपुर, आजमगढ़, फैजाबाद तथा सुल्तानपुर जिले की 10 प्रशिक्षण संस्थाओं में उपलब्ध कुल 457 प्रशिक्षक तथा प्रशिक्षणार्थियों से प्रदत्त संकलन का कार्य पूरा हुआ। इनमें 6 नगरीय तथा 4 ग्रामीण केन्द्र सम्मिलित है। न्यादर्श में 362 पुरुषों तथा 95 महिलाओं का प्रतिनिधित्व है जिसमें प्रशिक्षिकाओं की संख्या बहुत कम है।

उपकरण

वर्तमान शोध के लिए निम्नलिखित तीन उपकरणों का प्रयोग प्रदत्त संकल्न के लिये किया गया–

(1) आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति मापनीः पाण्डेय (1984)

(2) सामाजिक-आर्थिक प्रस्थिति सूचकांकः वर्मा एवं सक्सेना (1977)

(3) सामान्य मानसिक योग्यता (बुद्धि) परीक्षाः जोशी (1956)

सांख्यकीय विश्लेषणः शिक्षक-प्रशिक्षक तथा

शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों में आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति की तुलना हेतु आयु, लिंग, सामाजिक-आर्थिक स्तर बौद्धिक स्तर, आवास तथा जाति-विभेदानुसार केन्द्रीय प्रवृत्ति के मान (मध्यमान तथा मध्यांक) तथा मानक विचलन ज्ञात किये गये। इन मानों के आधार पर प्राप्त परिणामों की सार्थकता परीक्षण हेतु "टी" मूल्य ज्ञात किया गया। शोध की 7 परिकल्पनाओं में से 4 अस्वीकृत करनी पड़ीं क्योंकि सार्थकता की दृष्टि से वे महत्व की नहीं सिद्ध हुईं हैं। आधुनिकता की अभिवृत्ति के साथ आयु, सामाजिक-आर्थिक स्तर तथा बुद्धि के सहसम्बन्ध गुणांक भी ज्ञात किये गये ताकि इनके अन्तर्सम्बन्धों तथा सकारात्मक सम्बन्धों को स्पष्ट किया जा सके।

शोध-परिणाम एवं आख्या

शोध अध्ययन के लिये संकलित आंकड़ों का सांख्यिकीय विश्लेषण किया गया। विश्लेषण से प्राप्त मानों की सहायता से तालिकाओं का निर्माण कर इन्हें शोध उद्देश्यों के क्रम में व्यवस्थित किया गया ताकि शोध-परिणामों की समुचित व्याख्या की जा सके।

तालिका 1 से स्पष्ट है कि प्रशिक्षणार्थियों की अभिवृत्ति का मध्यमान तथा मध्यांक प्रशिक्षकों की तुलना में अधिक है परन्तु इनके मध्य पाया जाने वाला अभिवृत्यात्मक अन्तर .05 स्तर पर भी सार्थक नहीं है। अर्थात् शिक्षक-प्रशिक्षक एवं शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति में कोई अन्तर नहीं है, यानी दोनों समूह एक समान सी अभिवृत्ति रखते हैं।

तालिका 1

शिक्षक-प्रशिक्षकों तथा शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति की सामान्य तुलना

उत्तरदाता	मध्यमान	मध्यांक	मानक विचलन	प्रमाणिक त्रुटि का अन्तर	स्वतंत्रता का अंश	"टी" मूल्य	सार्थकता
शिक्षक-प्रशिक्षक	142.95	145.00	15.94				सार्थक
				2.12		1.58	नहीं
शिक्षक-प्रशिक्षणार्थी	146.31	145.91	15.57		455		

तालिका 2

शिक्षक-प्रशिक्षकों एवं शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों में आयु तथा आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति की दृष्टि से तुलना

उत्तरदाता	संख्या	सहसम्बन्ध	''जेड'' मूल्य	सार्थकता का स्तर
शिक्षक-प्रशिक्षक	55	-0.25	1.81	सार्थक नही
शिक्षक-प्रशिक्षणार्थी	402	0.01		

तालिका 2 में प्रशिक्षकों का उनकी आयु तथा आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति के मध्य -0 253 का सहसम्बन्ध ज्ञात हुआ जो स्वयं में ऋृणात्मक न्यून सम्बन्ध का परिचायक है जबकि इसी चर के साथ ज्ञात किया गया प्रशिक्षणार्थियों का सहसम्बन्ध 0.01 है जिसे धनात्मक अतिन्यून सम्बन्ध कहा जा सकता है। इन सहसम्बन्धों के अन्तर का ''जेड'' मूल्य 1.81 ज्ञात हुआ जो सार्थकता की कसौटी पर सार्थक नहीं सिद्ध होता। अतः यह प्रमाणित होता है कि विभिन्न आयु समूहों के शिक्षक-प्रशिक्षक तथा **शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों** की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति में कोई सार्थक अन्तर नही है।

तालिका 3 में प्रशिक्षकों की सामाजिक-आर्थिक स्थिति का मध्यमान 54.00 अंकित है जबकि शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों का मध्यमान 45.32 उनकी तुलना में काफी कम है। दोनों समूहों की सामाजिक-आर्थिक स्थिति के मध्य 5.26 ''टी'' मूल्य ज्ञात हुआ जो .01 स्तर पर सार्थक सिद्ध होता है। यानी निस्संदेह शिक्षक-प्रशिक्षकों का सामाजिक-आर्थिक स्तर शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की तुलना में अधिक है। **इस प्रकार शोध की तीसरी परिकल्पना सत्य नही प्रतीत होती।**

तालिका 3

शिक्षक-प्रशिक्षकों एवं शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की सामाजिक आर्थिक स्थिति की तुलना

उत्तरदाता	मध्यमान	मध्यांक	मानक विचलन	मानक त्रुटि का अन्तर	''टी'' मूल्य	सार्थकता
शिक्षक-प्रशिक्षक	54.00	52.33	11.20	1.65	5.26	.01 स्तर पर सार्थक
शिक्षक-प्रशिक्षणार्थी	45.32	44.42	11.49			

तालिका 4

शिक्षक-प्रशिक्षकों एवं शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों के बुद्धि फ्लांकों की तुलना

उत्तरदाता	मध्यमान	मध्यांक	मानक विचलन	मानक त्रुटि का अन्तर	''टी'' मूल्य	सार्थकता
शिक्षक-प्रशिक्षक	108.07	108.31	17.37	3.43	2 53	.01 स्तर पर सार्थक
शिक्षक-प्रशिक्षणार्थी	99.92	98.28	24.57			

तालिका 4 में दोनों समूहों के बुद्धि-फ्लांकों की पारस्परिक तुलना की गयी। तालिकानुसार प्रशिक्षकों के बुद्धि फ्लांक का मध्यमान 108 07, प्रशिक्षणार्थियों के मध्यमान 99.82 की तुलना में कहीं अधिक है। इनके बुद्धि फ्लांकों के मध्य ज्ञात किये गये ''टी'' मूल्य 2 53 के आधार पर इनके बौद्धिक अन्तरों की सार्थकता .01 स्तर पर प्रमाणित होती है। इस शोध परिणाम के अनुसार प्रस्तुत शोध अध्ययन के लिये निर्मित चौथी परिकल्पना अस्वीकृत की जाती है।

तालिका 5

शिक्षक-प्रशिक्षकों एवं शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों में विद्यमान आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति पर लिंग-भेद के प्रभाव की तुलना

लिंग भेद	उत्तरदाता	मध्यमान की मानक त्रुटि		मानक त्रुटि का अन्तर	स्वतंत्रता का अंश	''टी'' मूल्य	सार्थकता
		1	2				
पुरुष तथा पुरुष	शिक्षक-प्रशिक्षक एवं	2.28	0 76	2.12	360	0.92	.05 स्तर पर
स्त्री एवं स्त्री	शिक्षक-प्रशिक्षणार्थी	2.42	1.67	15.68	93	0.39	सार्थक नही

लिंग भेद के अनुसार प्रशिक्षकों तथा प्रशिक्षणार्थियों और प्रशिक्षिकाओं तथा प्रशिक्षणार्थियों के केंन्द्रीय प्रवृत्ति के मानों को देखने से प्रतीत होता है कि प्रशिक्षिकाओं की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति अधिक है। परन्तु जब इन अभिवृत्यात्मक अन्तरों को सार्थकता (तालिका 5 के अनुसार) की कसौटी पर कसा जाता है तो ये .05 स्तर पर भी खरे नहीं उतरते क्योंकि इनके समलिंगीय ''टी'' मूल्य क्रमशः .92 तथा .39 ही प्राप्त हुए हैं। अतः शोध अध्ययन की पॉचवी परिकल्पना स्वीकृत सिद्ध होती है। यानी लिंगभेद के आधार पर आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति में कोई अन्तर नहीं पाया जाता।

जब हम ग्रामीण प्रशिक्षकों एवं प्रशिक्षणार्थियों के अभिवृत्यिात्मक प्राप्तांकों पर दृष्टि डालते हैं तो प्रशिक्षकों का मध्यमान 137.44 तथा मध्यांक 137.83 और प्रशिक्षणार्थियों का मध्यमान 144.83 तथा मध्यांक 144.50 दृष्टिगत होता है। इससे ज्ञात होता है कि गॉव में रहने वाले लोगों में भी प्रशिक्षणार्थी, प्रशिक्षकों की अपेक्षा अधिक आधुनिक अभिवृत्ति रखते है। तालिका 6 में इन्हीं केन्द्रवर्ती मानों तथा मानकविचलन के आधार पर ज्ञात किया गया इनका ''टी'' मूल्य 2.13 आया है। इससे स्पष्ट है कि यह अभिवृत्यात्मक अन्तर .05 स्तर पर सार्थक भी है। यह सार्थकता दोनों समूहों के मध्य पायी जाने वाली अभिवृत्ति के अन्तर की वास्तविकता को प्रमाणित करती है। इस प्रकार प्रस्तुत अध्ययन के लिये निर्मित की गयी छठी परिकल्पना अस्वीकृत सिद्ध हुई। अतः यह परिकल्पना अमान्य घोषित की जाती है।

तालिका 6

शिक्षक-प्रशिक्षकों एवं शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों में विद्यमान आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति पर आवासीय भेद के प्रभाव की तुलना

आवासीय भेद	उत्तरदाता	मध्यमान की मानक त्रुटि		मानक त्रुटि का अन्तर	स्वतंत्रता का अंश	''टी'' मूल्य	सार्थकता
		1	2				
ग्रामीण तथा ग्रामीण	शिक्षक-प्रशिक्षक एवं	3.70	0.88	3.47	254	2.13	.05 पर सार्थक
नगरीय तथा नगरीय	शिक्षक-प्रशिक्षणार्थी	2.65	1.19	3.06	199	0.32	सार्थक नही

तालिका 7

शिक्षक-प्रशिक्षकों एवं शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों में उपस्थित आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति पर जातीय भेद के प्रभाव की तुलना

जाति वर्ग	उत्तरदाता	मध्यमान की मानक त्रुटि		मानक त्रुटि का अन्तर	स्वतंत्रता का अंश	''टी'' मूल्य	सार्थकता
		1	2				
उच्च एवं उच्च	शिक्षक-प्रशिक्षक एवं शिक्षक-प्रशिक्षणार्थी	2 53	1.03	2.51	232	1.30	सार्थक नही
पिछड़ी एवं पिछड़ी		3.00	1 29	5.60	167	1.03	सार्थक नही
अनुसूचित एवं अनुसूचित		3.90	2.02	10.41	52	0.88	सार्थक नहीं

जातिगत भेद की दृष्टि से उच्च जाति के प्रशिक्षकों एवं प्रशिक्षणार्थियों के मध्यमान 145.93 तथा 149.19 हैं, जबकि पिछड़ी जाति के प्रशिक्षक एवं प्रशिक्षणार्थियों के मान क्रमशः 143.11 तथा 148.88 है। इसी प्रकार अनुसूचित जाति के दोनों पक्षों के मध्यमान 123.75 तथा 132.90 हैं। इन केन्द्रवर्ती मानों को देखने से प्रतीत होता है कि प्रत्येक जाति के प्रशिक्षणार्थियों के मध्यमान एवं मध्यांक प्रशिक्षकों की तुलना में सर्वथा अधिक है। परन्तु तालिका 7 के अनुसार जब इनके अभिवृत्यात्मक अन्तर ज्ञात किये गये तो इनके ''टी'' मूल्य क्रमशः 1.30, 1.03 तथा .88 प्राप्त होते है जो सार्थकता के किसी बिन्दु पर सार्थक नही सिद्ध होते। इस प्रकार अध्ययन के लिए निर्मित सातवीं एवं अन्तिम परिकल्पना स्वीकृत प्रमाणित होती है क्योंकि विश्लेषण के आधार पर ज्ञात हुआ कि प्रशिक्षक तथा प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति में कोई अन्तर नहीं पाया जाता।

शोध निष्कर्ष

प्रदत्त-विश्लेषण के आधार पर प्राप्त उपर्युक्त शोध-परिणामों से निम्नलिखित निष्कर्ष प्राप्त होते है। इन निष्कर्षो को शोध के उद्देश्यों तथा परिकल्पनाओं के क्रम में इस प्रकार प्रस्तुत किया जा सकता है:

1. शिक्षक-प्रशिक्षकों तथा शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति में कोई सार्थक अन्तर नहीं है।

2. आयुगत भेद की दृष्टि से शिक्षक-प्रशिक्षकों एवं शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति में कोई सार्थक अन्तर नहीं है।

3. सामाजिक-आर्थिक स्तरगत भेद की दृष्टि से दोनों समूहों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति में सार्थक अन्तर पाया जाता है। प्रशिक्षणार्थियों की तुलना में प्रशिक्षकों की सामाजिक आर्थिक स्थिति का

स्तर ऊँचा है।

4. बौद्धिक स्तर के आधार पर प्रशिक्षकों तथा प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता की अभिवृत्ति में अन्तर पाया जाता है। आधुनिकता में सर्वोच्च स्थान श्रेष्ठ बुद्धिलब्धि के प्रशिक्षकों तथा प्रशिक्षणार्थियों को ही प्राप्त हुए है।

5 लिंग भेद के आधार पर दोनों समूह के शिक्षकों में आधुनिकता की अभिवृत्ति में सार्थक अन्तर पाया गया है। आधुनिकता के क्षेत्र में स्त्रियाँ, पुरुषों की तुलना में आगे है।

6 आवासीय भेद के संदर्भ में शिक्षक-प्रशिक्षकों तथा शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति में सार्थक अन्तर पाया जाता है। शहर या नगरों में रहने वाले प्रशिक्षक तथा प्रशिक्षणार्थी आधुनिकता के परिप्रेक्ष्य में अपने ग्रामीण बन्धुओं से आगे हैं।

7. जातिगत भेद की दृष्टि से शिक्षक-प्रशिक्षकों एवं शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति में कोई सार्थक अन्तर नहीं हैं। अर्थात आधुनिकता की अभिवृत्ति किसी प्रकार के जातीय भेद से प्रभावित नहीं होती।

8 प्रशिक्षकों एवं प्रशिक्षणार्थियों में आधुनिकता की अभिवृत्ति केवल सामाजिक-आर्थिक स्थिति, बौद्धिक स्तर, लिंग भेद तथा आवासीय भेद से ही प्रभावित होती है।

अर्थात आधुनिकता-वर्धन में ये चारों चर सक्रिय भूमिका निर्वाह करते है जबकि आयु तथा जाति जैसे चर आधुनिकता को आंशिक रूप से भी प्रभावित नही करते।

अग्रिम शोध हेतु सुझाव

प्रस्तुत शोध कार्य को केवल शिक्षक-प्रशिक्षकों तथा शिक्षक-प्रशिक्षणार्थियों तक ही सीमित रखा गया है जिसके अन्तर्गत पूर्वी उत्तर प्रदेश की प्रशिक्षण संस्थाओं का प्रतिनिधित्व है। इस प्रकार के अन्य शोध देश के दूसरे भागों या प्रदेशों मे भी किये जा सकते है। अध्ययन में मुख्य रूप से अध्यापन-व्यवसाय से सम्बन्धित लोगों की आधुनिकता पर ही प्रकाश डाला गया है। इसके अतिरिक्त विभिन्न व्यवसायों तथा शिक्षा-स्तर में कार्यरत अध्यापक तथा छात्रों पर भी अनुसन्धान कार्य करना सम्भव होगा। आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति पर आधारित भारतीय कृषकों, श्रमिकों, कार्यालयी लिपिकों, शैक्षिक-प्रशासकों तथा जन-सम्पर्क माध्यमों और सम्प्रेषण के विभिन्न स्रोतों की भूमिका भी अग्रिम शोध का विषय बन सकती है। कक्षा-कक्ष वातावरण में भी पाठ्यक्रम तथा शिक्षण-विधियों की आधुनिकता पर विचार किया जाना आवश्यक प्रतीत होता है। प्रस्तुत शोध के निष्कर्ष अन्य कई ऐसी समस्याओं की ओर संकेत करते है जिन पर शोध किया जाना अपेक्षित है। ये शोध-समस्यायें निम्नलिखित रूप से व्यक्त की जा सकती है.

1. समुचित रूप से आधुनिकीकृत अध्यापकों का उनके छात्रों पर पड़ने वाले प्रभाव का अध्ययन।

2 आधुनिकीकृत महिला एव पुरुष अध्यापकों के उनके छात्रों पर प्रभाव का तुलनात्मक अध्ययन।

3. आधुनिकीकृत एवं आधुनिक अध्यापकों का उनके छात्रों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति पर प्रभाव का अध्ययन।

4. विभिन्न विषयों के अध्यापकों एवं छात्रों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति का तुलनात्मक अध्ययन।

5. स्नातक तथा स्नातकोत्तर शैक्षिक स्तर के

छात्रों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति का तुलनात्मक अध्ययन।

6. सरकारी एवं गैर सरकारी विद्यालय के अध्यापकों तथा छात्रों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति का तुलनात्मक अध्ययन।

7. सम्पूर्णानन्द संस्कृत विश्वविद्यालय तथा काशी हिन्दू विश्वविद्यालय के अध्यापकों तथा छात्रों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति का तुलनात्मक अध्ययन।

8 ग्रामीण तथा शहरी अध्यापक तथा छात्रों की आधुनिकता के प्रति अभिवृत्ति का तुलनात्मक अध्ययन।

9. प्रस्तुत शोध को दूसरे न्यादर्श पर इसी विधि से दोहराया जा सकता है, जिससे शोध-परिणामों की विश्वसनीयता में वृद्धि की जा सके।

संदर्भ

1. आइजनस्टेड, एस० एन०, ''द डेवलपमेन्ट आफ सोसियो-पोलिटिकल सेन्टर्स एट द सेकेण्ड स्टेज आफ मार्डनाइजेशन, ए कम्परेटिव एनालिसिस आफ टू टाइप्स'', **इण्टरनेशनल जर्नल आफ कम्परेटिव सोसियालॉजी**, वाल्यूम-7 (1-2), मार्च 1966, पृष्ठ 1-13

2 शर्मा, एस० एल०, **माडरनाइजिंग इफेक्ट्स आफ यूनिवर्सिटी एजूकेशन**, एलाइड पब्लिशर्स प्राइवेट लि०, नई दिल्ली, 1979

3. शाह, ए० वी०, सी० आर० एम० राव (एडीसन), **ट्रेडीशन एण्ड माडर्निटी इन इण्डिया**, इण्डियन कमिटी फार कल्चरल फ्रीडम, बाम्बे, 1964

4. रुहेला, एम० **एजूकेशनल इम्प्लीकेशन आफ माडर्नाइजेशन इन इण्डिया**, **सोसियोलॉजिकल डाइमेनसन्स आफ इण्डियन एजूकेशन**, राज प्रकाशन पब्लिशर्स, नई दिल्ली, 1971

5. पाण्डेय, आर० एस०, **ए स्टडी आफ एटीट्यूड आफ सेकेण्डरी स्कूल टीचर्स टुवर्ड्स माडर्नाइजेशन**, डाक्टोरल डिजर्टेशन इन एजूकेशन, बी० एच० यू०, वाराणसी, 1987

6. सिंह, अंगद, **ए स्टडी आफ रिलेशनशिप आफ माडर्नाइजेशन विध एकेडेमिक अचीवमेन्ट, इन्टेलिजेन्स एण्ड सोसियो-इकोनामिक स्टेटस आफ अण्डर ग्रेजुएट स्टूडेन्ट्स**, पी०एच०डी० थीसिस, फैकल्टी आफ एजूकेशन, अवध विश्वविद्यालय, फैजाबाद, 1988

7. पंगोत्रा, एन० एन०, ''रोल स्ट्रक्चर आफ टीचर्स इन रिलेशन टू माडरनाइजेशनः ए स्टडी आफ कालेज टीचर्स इन चण्डीगढ'' **नेशनल जर्नल आफ एजूकेशन**, वाल्यूम-5 नं०-1, पृष्ठ-5-14

8. सिंह के० पी०, **ए स्टडी आफ एज एण्ड सैक्स डिफरेन्सेज इन एटीट्यूड टुवर्ड्स माडर्नाइजेशन आफ स्टूडेण्ट टीचर्स**, डिजरटेशन, फैकल्टी आफ एजूकेशन, बी० एच० यू० वाराणसी, 1972

9. अग्रवाल, ममता, ''ए स्टडी आफ इम्पैक्ट आफ एजूकेशन आन सोशल एण्ड कल्चरल माडर्नाइजेशन आफ द हिन्दू एण्ड मुस्लिम विमेन,'' पी० एच० डी० थीसिस, कुरुक्षेत्र यूनिवर्सिटी, **इण्डियन एजूकेशनल रिव्यू**, वाल्यूम 16, एन० सी० ई० आर० टी०, नई दिल्ली, जनवरी 1981

10. मदन, टी० एन० ए०, ''डायलेक्टिक आफ ट्रेडीशन एण्ड माडर्निटी'', **जर्नल आफ द इण्डियन सोसियोलाजीकल सोसायटी**, दिल्ली, वाल्यूम-26, नं०-1, मार्च 1977, पृष्ठ 154-178

11. राव, एम० एस० ए०, ''माडर्नाइजेशन ऐज़ ए प्रोसेस एण्ड सोशल आइडियल,'' **टीचर एजूकेशन एण्ड सोशल चेन्ज**, बैंगलोर, इण्डियन असोसियेसन आफ टीचर एजूकेटर्स, जून 1971, पृष्ठ 45-49

12 विलियम्पसन, राबर्ट सी०, ''सोशल क्लास मोबिलिटी एण्ड माडर्निज्म:'', **सोशियालॉजी एण्ड सोशल रिसर्च**, वाल्यूम-56, नं०-2, जनवरी 1972

13. मिपुन जे०, ''माडर्नाइजेशन आफ इकोनामी एण्ड आकुपेशन इन ए मिशिंग विलेज आफ आसाम,'' **द नार्थ ईस्टर्न रिसर्च बुलेटिन**, वाल्यूम-8, 1979

14 भद्र, आर० के०, ''इण्डियन ट्राइब्स एण्ड देयर माडर्नाइजेशन,'' **द नार्थ ईस्टर्न रिसर्च बुलेटिन**, आसाम, वाल्यूम-6, 1975

15 शरीफ, कनन्ना, ''टूवर्ड्स द रिफाइनमेण्ट आफ इण्डिविजुयल माडर्निटी स्केल्स,'' **इण्डियन जर्नल आफ कम्परेटिव सोशियालॉजी**, कर्नाटक, वाल्यूम-2, नं०-1, अगस्त 1975

16. एलेनवर्ग एलेन, ''मेयरिंग माडर्नाइजेशन,'' **अमेरिकन जर्नल आफ सोशियालॉजी**, वाल्यूम-76, नं०-3, नवम्बर 1970

17. कुथिला, एस० के०, ''इम्पैक्ट आफ फैक्टरीज प्रोडक्शन आन ट्रेडीश्नल सोसायटी: माडर्नाइजेशन,'' **ब्रिटिश जर्नल आफ सोशियालॉजी**, 1971

18 दूबे, एस० सी०, ''माडर्नाइजेशन एण्ड एडाप्टिव डीमाण्ड आन इण्डियन सोसायटी,'' **पेपर्स इन सोशियालॉजी आफ एजूकेशन इन इण्डिया**, एन० सी० ई० आर० टी०, नई दिल्ली, 1967

19. सिंह, भगवान कृष्ण, ''माडर्नाइजेशन एण्ड डिफ्यूजन आफ इन्नोवेशन,'' इन ए रुरल अप्लेशियन कन्ट्री, ए जर्नल सिस्टम एनालिसिस, डिजर्टेशन अब० इ० ट० वाल्यूम-31, 1970

20. इंकलेस, ए० एण्ड डी० एच० स्मिथ, **बिकमिंग माडर्न : इण्डिवीजुयल चेंन्ज इन सिक्स डेवलपिंग कण्ट्रीज**, हनीमैन, लन्दन, 1974

21. कोहल, जे० ए०, द मेजरमेण्ट आफ माडर्निज्म : ए स्टडी आफ वैल्यूज इन ब्राजील एण्ड मेक्सिको, आस्टिन लन्दन, यूनिवर्सिटी आफ टेक्सास प्रैस, 1968

22 कौशिक, पी० डी०, ''आधुनिकीकरण और विकास . तृतीय विश्व के संदर्भ में एक अवधारणा,'' **विकास का समाजशास्त्र**, विश्वविद्यालय प्रकाशन, वाराणसी, 1988

23. गुप्त, ओम प्रकाश, ''औद्योगिक समाज में श्रमिकों का आधुनिकीकरण,'' **भारतीय समाज विज्ञान समीक्षा**, बी० एच० यू०, वाराणसी, ग्रीष्मांक-7, 1974

24. गोवडा, टी० वी० थिम्मी, **मेजरमेण्ट आफ एटीटयूड** : ए स्टडी आफ एटीट्यूड्स आफ टीचर्स टुवर्डस देयर कोर्सेज आफ ट्रेनिंग, बंगलौर, आर० आर० पब्लिशर्स, 1971

25. डे, वरुणा, ''इण्डियन सोसायटी एण्ड बिगनिंग आफ माडर्नाइजेशन 1830-1850'', **द कोलोनियल कान्टेक्स्ट आफ द बेंगाल रिनाँसा**, यूनिवर्सिटी आफ लन्दन, 1976

26. दूबे, एस० एम०, **कम्परेटिव स्टडी** आफ माडर्नाइजेशन एमंग खासीज एण्ड मिकिर्स, आसाम, डिपार्टमेण्ड आफ सोशियालजी, डिब्रूगढ़, 1970

27 पाण्डेय, के० पी०, **शिक्षा में मूल्यांकन**, मीनाक्षी प्रकाशन, मेरठ, द्वितीय सस्करण 1973, पृष्ठ 230

28. पाण्डेय, राजेन्द्र, ''आधुनिकता के समाज-मनोवैज्ञानिक सिद्धान्त'', **भारतीय समाज-विज्ञान समीक्षा**, बी० एच० यू०, वाराणसी, शरद-5, 1971-72

29. बघेल, डी० एस० ''आधुनिकीकरण– औद्योगीकरण– संस्कृतीकरण– नगरीकरण'', **ग्रामीण समाजशास्त्र**, पुष्पराज प्रकाशन, रीवॉ (म० प्र०), 1985-86, पृष्ठ 474-508

30. शिपमैन, एम० डी०, ''माडर्नाइजेशन'', **एजूकेशन एण्ड माडर्नाइजेशन**, फेबर एण्ड फेबर, लन्दन, 1971

31 सच्चिदानन्द, ''माडर्नाइजेशन इन इण्डिया'', **ट्रेडीशन एण्ड माडर्निटी**, ए० के० श्रीवास्तव (एडीटर), बुक पब्लिशर्स, इलाहाबाद, 1976

32. सिंगर, मिल्टन, ''ह्वेन ए ग्रेट ट्रेडिशन माडर्नाइजेज'', **माडर्नाइजेशन एण्ड ट्रेडिशनलाइजेशन**, प्राइगर पब्लिशर्स, न्यूयार्क, 1967

33. सिह, योगेन्द्र, ''ए सिस्टेमैटिक स्टडी आफ सोशल चेंज,'' **माडर्नाइजेशन आफ इण्डियन ट्रेडीसन**, थामसन प्रेस इण्डिया, दिल्ली, 1973

34. हकीम, एम० ए० एवं विपिन अस्थाना, **मनोवैज्ञानिक शोध विधियाँ**, विनोद पुस्तक मन्दिर, आगरा, 1986

शिक्षक प्रशिक्षण विधियों में परिवर्तन की आवश्यकता

ा० (कु०) एस० पी० सिन्हा

वक्ता, शिक्षा विभाग
ी० डी० जैन कन्या महाविद्यालय (पी० जी०)
आगरा

वर्तमान युग में सामाजिक आर्थिक परिस्थितियों में बड़ा परिवर्तन आया है तथा मान्यताएँ बदल रही हैं। भारत जनसंख्या की महामारी से ग्रस्त है अतः विशाल देश की विशाल जनसंख्या की शिक्षा संबंधी आवश्यकताओं की पूर्ति करने के लिए भारत में अध्यापक प्रशिक्षण का विकास किया गया है। शिक्षा के गुणात्मक विकास के लिए अध्यापक प्रशिक्षण की महत्वपूर्ण आश्यकता है, यह प्रशिक्षण चाहे सेवा पूर्व हो या सेवाकालीन, क्योंकि प्रशिक्षण के द्वारा शिक्षक में अपने व्यवसाय के प्रति रुचि व लगाव जागृत होता है तथा व्यावसायिक दक्षता प्राप्त होती है। आज के युग में शिक्षा के क्षेत्र में ज्ञान का विस्फोट हो रहा है और इस विस्फोट का सामना करने के लिए आधुनिक समय में शिक्षा के उद्देश्यों की प्राप्ति के लिए अध्यापक प्रशिक्षण आवश्यक माना गया है। शिक्षा के क्षेत्र में जो नवीन प्रयोग हो रहे हैं उनसे परिचित होने के लिए भी प्रशिक्षण आवश्यक है।

आज शिक्षा के क्षेत्र में अनेक कमियाँ दिखाई देती है। वर्तमान परिस्थिति में शिक्षा एक दुराहे पर खडी है। शिक्षा को सार्थक एवं सुसंगत बनाने के लिए आवश्यक है कि शिक्षण प्रक्रिया को बदलकर उसे सक्रिय और प्रभावी रूप से प्रत्येक विकासात्मक क्रियाकलाप से जोड़ दिया जाए किन्तु अधिकतर देखा गया है कि प्रशिक्षकों द्वारा अध्यापन की परम्परागत विधियों का प्रयोग किया जाता है जो वर्तमान परिस्थितियों में प्रभावी रूप से अधिक उपयोगी सिद्ध नहीं हो रही है। भारत में प्रचलित शिक्षण पद्धतियों ने अधिकांश छात्रों का आत्म-विश्वास नष्ट कर दिया है और उन्हें विद्यालय छोड़ने के बाद जीवन में वास्तविक संघर्ष करने के अयोग्य बना दिया है क्योंकि प्रशिक्षण कार्य में सैद्धान्तिक ज्ञान पर अधिक बल दिया जाता है, प्रायोगिक पर कम।

प्रशिक्षण विधियों में परिवर्तन की आवश्यकता का एक कारण यह भी है कि आज की शिक्षा बाल-केन्द्रित है, वह मनोविज्ञान पर आधारित है, अतः छात्रों की रुचि, स्तर व योग्यतानुसार शिक्षण होना चाहिए। इसी कारण परम्परागत प्रशिक्षण की विधियों को वर्तमान परिप्रेक्ष्य में शिक्षा के उद्देश्यों के अनुसार परिवर्तित करना होगा।

इस संदर्भ में आवश्यक है कि आधुनिक ज्ञान-विज्ञान और तकनीक के अनुरूप हम अपनी शिक्षण विधियों को बनायें। हमें 21वीं सदी के अनुरूप शिक्षकों को प्रशिक्षण देना है। इस प्रशिक्षण में नई शिक्षण विधियों को विकसित करना होगा और ये शिक्षण विधियाँ देश की आवश्यकताओं को ध्यान में रखकर बनाये गये पाठ्यक्रम के अनुसार होनी चाहिएं। यह पाठ्यक्रम सब जगह समान हो, साथ ही देश के हर भाग में शिक्षण विधि और शिक्षा का ढॉचा मोटे तौर से समान हो। इसमें प्रायोगिक कार्यों को अधिक महत्व दिया जाये अर्थात् अपने

पाठ्यक्रम के अतिरिक्त एक और विषय ऐसा लें जो व्यवसायपरक हो। इससे लाभ यह होगा कि विद्यार्थी महाविद्यालयों में प्रशिक्षण संबंधी सहायक सामग्री स्वयं बना सकें, जिससे आर्थिक मितव्यथता की जा सकती है तथा किसी पर आश्रित रहने की आवश्यकता नही होगी। साथ ही प्रशिक्षण के उपरान्त भी यदि उसे शिक्षण कार्य न मिले तो वह इससे सबंधित कोई दूसरा कार्य कर सकता है जिससे कम से कम बेरोजगार तो नहीं रहेगा।

शिक्षा सामाजिक आर्थिक परिवर्तन के मार्ग में सशक्त दिशा निर्देशक है किन्तु जब तक शिक्षण विधियों में समन्वय नहीं लाया जाता तब तक व्यावहारिक शिक्षा की बात करना व्यर्थ है। अधिकतर देखा गया है कि शिक्षक एक या दो शिक्षण विधियों के माध्यम से शिक्षा देते हैं जो कि बच्चे का पूर्ण विकास करने में अपूर्ण है। कक्षा में भिन्न-भिन्न शिक्षण विधियाँ प्रयोग की जायें। एक ही पाठ को पढ़ाने में एक से अधिक विधियों का प्रयोग किया जाये क्योंकि कोई भी एक विधि दूसरी विधि से बिल्कुल अलग नहीं है बल्कि एक दूसरे की पूरक है। अतः शिक्षक को एक से अधिक विधियों का प्रयोग एक साथ करके अच्छी सफलता मिल सकती है। शिक्षक प्रशिक्षण विद्यालयों में शिक्षक को शिक्षण विधि का चुनाव करते समय शिक्षण उद्देश्यों को ध्यान में रखना चाहिए। साथ ही साथ समय, बालकों की रुचि, मानसिक शक्ति तथा विकास की अवस्था आदि के अनुकूल शिक्षण विधि चुननी चाहिए और शिक्षण विधि द्वारा उसे यथेष्ट मात्रा में सीखने के अनुभव प्रदान करने चाहिएं।

छात्राध्यापिकाओं को भी इन्हीं नियमों के अनुसार अपना कार्य करना चाहिए। इससे उन्हे अपने कार्य में शीघ्र सफलता मिलेगी और शिक्षा भी फलदायी होगी। शिक्षण करते समय कुछ तथ्य, भाव एवं सूक्ष्म बातें समझ में नहीं आती। अतः ऐसे अवसरों पर शिक्षक को पाठ के तथ्यों तथा भावों को स्पष्ट करने हेतु अन्य उपकरणों की सहायता लेनी पड़ती है जिससे शिक्षण में सरलता एवं सुगमता आ जाती है। इन उपकरणों में उदाहरण, दृश्य-श्रव्य सामग्री, पाठ्य पुस्तक, श्याम-पट आदि को गिना जाता है किन्तु आधुनिक समय में विभिन्न प्रकार के प्रोजेक्टर, टेपरिकार्डर, वीडियो फिल्म, टी०वी० आदि का प्रयोग भी शिक्षण को सरल बनाने में किया जा रहा है।

शिक्षक प्रशिक्षण महाविद्यालयों में शिक्षण विधि के चयन में पाठ्यवस्तु की प्रकृति पर ध्यान दिया जाता है। इसमें पाठ्यवस्तु तथा उसका प्रस्तुतीकरण महत्वपूर्ण माना जाता है। इसमें सूक्ष्म शिक्षण को भी अपनाया जाता है। शिक्षण का अर्थ रटना या ज्ञान को मस्तिष्क में ठूँस देना नहीं है ''शिक्षण का अर्थ है कि बालक को ऐसे अवसर प्रदान किये जायें जिससे बालक अपनी अवस्था एवं प्रकृति के अनुरूप समस्याओं को हल करने की क्षमता प्राप्त कर ले। वह अपने आप योजना बना सके, प्रदत्त सामग्री एकत्रित कर सके, उसे सुसंगठित कर सके तथा फल को प्राप्त कर सके, जिसे वह फिर प्रयोग में ला सके अर्थात् शिक्षण का अर्थ बालकों को उन आदतों, कौशलों, रुचियों, वृत्तियों तथा जानकारियों से सज्जित करना है, जिनकी उन्हें पूर्ण लाभदायक और सन्तुलित जीवन बिताने के लिए आवश्यकता पड सकती है।

इस आधार पर प्रशिक्षण संस्थाओं में शिक्षक प्रशिक्षण हेतु जो ''आदर्श पाठ-योजना'' दी जाती है उसमें शिक्षक शिक्षण विधियों का उचित उपयोग करके नहीं दिखाते हैं। वे अधिकांशतः प्रश्नोत्तर विधि का ही उपयोग करते है। इस कारण छात्रों को भी अन्य विधियों का प्रयोग भली-भाति नहीं आता।

शिक्षण विधियों का सैद्धान्तिक ज्ञान तो दिया जाता है किन्तु उनका व्यावहारिक प्रयोग नहीं समझाया जाता जिससे कि प्रशिक्षणार्थी उनका प्रयोग करने में असमर्थ रहते हैं। इसके साथ ही साथ अनुसंधान विधियों का भी ज्ञान नहीं दिया जाता, जिससे कि प्रशिक्षणार्थी उसका लाभ उठाकर नवीन अन्वेषण कर सकें।

शिक्षण का मुख्य उद्देश्य बालक के व्यवहार में परिवर्तन लाना है और यह तब हो सकता है जब शिक्षण प्रभावशाली हो तथा शिक्षण सिद्धान्तों पर आधारित हो।

दास और रे (1983) के अनुसार ''शिक्षक का यह कर्त्तव्य है कि वह बाहरी संसार और आन्तरिक मन में समन्वय स्थापित करे। इस प्रकार ज्ञान के ससार को बच्चे के मन के लिए रूपान्तरित करने की प्रक्रिया को 'शिक्षण विधि' कहते हैं।''

इसका तात्पर्य यह है कि शिक्षण-विधि सीखने में सहायता देने की प्रविधि या प्रक्रिया है। प्रविधि का चयन शिक्षक एवं विद्यार्थी दोनों की रुचियों और योग्यताओं के आधार पर होना चाहिए। शिक्षण विधि समय-समय पर एक कक्षा से दूसरी कक्षा तथा परिस्थिति के अनुसार परिवर्तित होनी चाहिए। शिक्षण विधि को निम्न तत्वों पर आधारित होना चाहिए—

1. शिक्षक की रुचि, योग्यता तथा पहुँच
2. बच्चों का बुद्धि स्तर एवं रुचि
3. विषय का स्वरूप और उसके उद्देश्य
4. समय, उपकरण, स्थान, छात्र-छात्राओं की संख्या, तथा प्राप्त सामग्री।

नवीन शिक्षण विधियों जैसे फिल्म स्ट्रिप, प्राजैक्ट विधि, समस्या समाधान, समूह कार्य, परिचर्चा, कार्यभार, निदर्शन, निदर्शन सहित परिचर्चा तथा प्रयोगशाला कार्य आदि का प्रयोग शिक्षण में किया जायेगा तो इससे सीखना उपयोगी, अर्थयुक्त, रुचिकर और स्थायी होगा।

सुझाव

औपचारिक शिक्षा पद्धति और देश की समृद्ध तथा विविधतापूर्ण सांस्कृतिक परम्पराओं के बीच विद्यमान खाई को पाटना होगा। ऐसा भी नहीं होना चाहिए कि आधुनिक टैक्नोलोजी के नशे में नई पीढ़ी की जडें भारत के इतिहास और संस्कृति से कट जायें। हर कीमत पर संस्कृतिविहीनता, मानवगुण-विहीनता और अलगाव से बचना होगा। शिक्षा को परिवर्तन उन्मुख प्रौद्योगिकियों और देश की सास्कृतिक परम्पराओं के सातत्य के बीच संश्लेषण का कार्य करना होगा और शिक्षा इसे बखूबी कर सकती है। इन सबके लिए आवश्यक है कि शिक्षक प्रशिक्षण महाविद्यालयों में शिक्षण विधियों में परिवर्तन करके हमें ऐसे शिक्षक उत्पन्न करने चाहिएं जो आगे जाकर अपने विद्यार्थियों को इस प्रकार की शिक्षा दें जो शोधोन्मुखी, रोजगारोन्मुखी, नैतिकता परक, व्यक्तित्व का विकास करने वाली तथा नियोजन एवं ससाधनों से युक्त होनी चाहिए। तभी वह तर्कसगत, सार्थक एवं सोद्देश्य होकर छात्रों का गुणात्मक विकास करने में समर्थ होगी।

यों तो देश में प्रशिक्षण के क्षेत्र अनेकानेक हैं परन्तु यहां हमारा मन्तव्य अध्यापक प्रशिक्षण से है। देश में राष्ट्रीय स्तर पर एन० सी० ई० आर० टी० की तरह राज्य स्तर पर भी उच्च स्तर की प्रशिक्षण समितियाँ स्थापित की जानी चाहिएं।

विश्वविद्यालयों के समानान्तर क्षेत्रीय

प्रशिक्षण संस्थाएँ गठित की जानी चाहिएं, जो प्रशिक्षण संबंधी सभी पक्षों का नेतृत्व करें। इनसे प्रशिक्षण व्यावहारिक भी बन सकेगा तथा प्रशिक्षण का गठन यथार्थवादी दृष्टिकोण पर आधारित किया जा सकेगा तथा प्रशिक्षण संस्थाओं के कार्यों में एकरूपता लाई जा सकेगी। अतः स्पष्ट है कि सफल प्रशिक्षण पर ही शैक्षिक प्रगति, नवीनता व गुणात्मक सुधार निर्भर करता है।

शिक्षण विधियों में परिवर्तन लाने के लिए विद्यालयों, प्रशिक्षण संस्थाओं व शिक्षा विभाग में उचित समन्वय होना चाहिए। तभी नवीन, स्वस्थ प्रशिक्षण विधियों का प्रचलन हो सकेगा इसके साथ ही दृश्य श्रव्य सामग्री का प्रयोग शिक्षक प्रशिक्षण के लिए भी उपयोगी है। प्रत्येक बात को इस सामग्री द्वारा ही स्पष्ट करना चाहिए जैसे कि व्यावहारिक ज्ञान देने के लिए प्रशिक्षणार्थियों को रजिस्टर बनाना सिखाना तथा बना हुआ दिखाना, फीस लेना बताना, डायरी भरना, समय सारणी बनाना, परीक्षायें लेना एवं मूल्यांकन करना, प्रश्न-पत्र निर्माण करना, शैक्षिक भ्रमण पर ले जाना आदि कार्य भी सिखाये जायें एवं करवायें जायें।

इसके अतिरिक्त शिक्षक प्रशिक्षण में छात्रों व छात्राओं को इस प्रकार का कार्य करवाया जाये कि वे बच्चे के स्वतंत्र प्राकृतिक विकास में सहायक सिद्ध हों। जैसे कि कहा गया है— "तुम बच्चे को पढ़ना नहीं सिखा सकते, तुम केवल सहायता कर सकते हो, बच्चा स्वयं शिक्षित होता है। तुम केवल उसकी कठिनाई दूर कर सकते हो, किन्तु ज्ञान स्वयं उसकी प्रकृति में से उत्पन्न होता है— मिट्टी को थोड़ा-सा मुलायम कर दो जिससे कि अंकुर आसानी से फूट सकें। उसके चारों ओर बाड़ लगा दो और ध्यान रखो कि कोई उसे नष्ट न करने पाए। इसके बाद तुम्हारा काम समाप्त हो जाता है। सर्वश्रेष्ठ शिक्षक केवल सुझाव देता है और बालक का आन्तरिक शिक्षक स्वयं क्रियाशील हो जाता है। विकास तब होता है जब विद्यार्थी अपनी बुद्धि का प्रयोग करता है और इसके लिए हमारे स्कूलों कॉलेजों की शिक्षण पद्धति में भारी परिवर्तन करना होगा।"

संदर्भ

1 अग्रवाल, एस० के० (1981), **शिक्षण कला**, राजेश पब्लिशिंग हाउस, मेरठ।

2. भाटिया, के० एण्ड भाटिया, बी० डी० (1987), **द प्रिंसिपिल एण्ड मेथड आफ टीचिंग**, दोआबा हाउस, नई सड़क, दिल्ली।

3. दास, आर० आर० एण्ड रे, विनिता (1983), **टीचिंग ऑफ होम साइंस**, स्टरलिंग पब्लिशर्स, नई दिल्ली।

4. वर्मा, रामपालसिंह, शर्मा, देवदत्त तथा अन्य (1983), **प्रभावी शिक्षण के आधार**, विनोद पुस्तक मन्दिर, आगरा।

5. **चैलेंज ऑफ एजूकेशन**, (1985-86) दयालबाग एजूकेशनल इंस्टीट्यूट, दयालबाग, आगरा।

ऐरिक्सन का सामाजीकरण का सिद्धान्त और इसके शैक्षिक निहितार्थ

डा० सरोज शर्मा

व्याख्याता–शिक्षा शास्त्र
ए.वी.एम.टी.टी. कालेज
भुसावर (भरतपुर) राज० 321406

बालक एक सामाजिक प्राणी है और उसके सामाजिक वातावरण का प्रारंभ उसके परिवार से होता है। ज्यों-ज्यों बालक बडा होता है उसकी सामाजिक परिस्थितियां भी बढ़ती जाती हैं। इन स्थितियो मे समायोजन करने के लिए उसको अपने व्यवहारों में परिवर्तन करना पड़ता है और उससे वह उन गुणो, आदतो को प्राप्त करता है जिसे सामाजिक कुशलता की संज्ञा दी जाती है। इस प्रकार सामाजीकरण वह प्रक्रिया है जिसके द्वारा बालक आवश्यकताओं एवं क्रियाओ के साथ अपने को योग्य बनाता है।

बालक के सामाजीकरण के संबंध में अनेक सिद्धान्त हैं जिनमें मनोसामाजिक विकास का सिद्धांत ऐरिक्सन द्वारा दिया गया, जिसमें उसने बताया कि विकास की भावात्मक स्थितियां संज्ञानात्मक और सामाजिक विकास से परस्पर सम्बद्ध होती हैं। ऐरिक्सन ने व्यक्तित्व के विकास को 8 अवस्थाओ में बाटा है जो शारीरिक विकास की अवस्थाओ से सबंधित है। उसके अनुसार प्रत्येक विकास की अवस्था मे बालक विभिन्न प्रकार के द्वन्द्वो से घिरा रहता है। ये द्वन्द्व वातावरण के साथ सामंजस्य करने के दो भिन्न तरीको के बीच उत्पन्न होते है। ऐरिक्सन भावात्मक विकास की प्रत्येक स्थिति को ऐसी मनोवैज्ञानिक संकट स्थिति के रूप मे पहचानते हैं जिसका होना सम्भावित है। प्रत्येक संकट स्थिति घटित होने वाली समस्या के निर्वाह के अनुकूल तथा प्रतिकूल परिणामो के साथ वर्णित की गई है।

ऐरिक्सन द्वारा प्रतिपादित मनोसामाजिक विकास की अवस्थाएं इस प्रकार है :

क्रम	शारीरिक विकास की अवस्थाएं	मनोसामाजिक संकट
1.	पूर्व शैशवावस्था (जन्म से 1 वर्ष तक)	विश्वास बनाम अविश्वास
2.	शैशवावस्था (1 वर्ष से 3 वर्ष तक)	स्वायतता बनाम शर्म, शंका

3.	पूर्व बाल्यावस्था (3 वर्ष से 6 वर्ष तक)	पहल बनाम अपराध
4	बाल्यावस्था (6 वर्ष से 12 वर्ष तक)	अध्यवसाय बनाम हीनता
5.	किशोरावस्था (12 वर्ष से 18 वर्ष तक)	पहचान बनाम भूमिका अस्तव्यस्तता
6	पूर्व प्रौढ़ावस्था (18 वर्ष से 35 वर्ष तक)	घनिष्टता बनाम एकाकीपन
7	मध्य प्रौढ़ावस्था (35 वर्ष से 60 वर्ष तक)	जननात्मकता बनाम निष्क्रियता
8	उत्तर प्रौढ़ावस्था (60 वर्ष के उपरांत)	अहं सम्पूर्णता बनाम निराशा

ऐरिक्सन द्वारा निर्दिष्ट उपर्युक्त मनोसामाजिक विकास की अवस्थाओ की विस्तृत जानकारी एवं उनके शैक्षिक निहितार्थ इस प्रकार हैं –

1. **विश्वास बनाम अविश्वास** : ऐरिक्सन के अनुसार यह अवस्था जन्म से एक वर्ष तक की है जब बालक वातावरण को समझना प्रारम्भ करता है। यदि बालक की आवश्यकताएं (विशेष रूप से शारीरिक) पूर्ण हो जाती है तो वह लोगो पर विश्वास करता है और यदि ऐसा नही होता तो लोगो के प्रति उसके मन मे अविश्वास की भावना घर कर जाती है।

2. **स्वायतता बनाम शर्म, शंका** : यह अवस्था एक से तीन वर्ष तक चलती है। जब बच्चें मे स्वायतता की भावना विकसित होने लगती है तो वह दूसरो की सहायता लेना नही चाहता; वह अपने तरीके से कार्य करना चाहता है। उसमे विश्वास जाग्रत होता है और वह अपने ऊपर नियंत्रण कर लेता है। लेकिन यदि स्वायतता की भावना विकसित नही होने पाती तो लज्जा का अथवा शका का अनुभव होता है।

3. **पहल बनाम अपराध** : यह अवस्था 3 वर्ष से 6 वर्ष तक की है जब बालक शारीरिक, मानसिक, संवेगात्मक तथा सामाजिक सभी दृष्टियों से तेजी से वृद्धि करते हैं। वे अत्यधिक क्रियाशील होते है, अपने उत्तरदायित्व को समझते है। घर के अतिरिक्त सामाजिक वातावरण मे दूसरो के साथ सहयोग के लिए भी इच्छुक रहते है। उनमे सही-गलत की भावना का विकास उसी समय होता है। यदि उस समय बाधा आ जाती है तो बच्चों मे अपराध की भावना विकसित हो जाती है।

4. **अध्यवसाय बनाम हीनता** : यह 6 वर्ष से प्रारम्भ

होकर 12 वर्ष तक की अवस्था है। इस समय बालक अपनी शक्ति को आत्म-सुधार के लिए लगाता है, वह ख्याति प्राप्त करना चाहता है। इसके लिए वह परिश्रम, अध्यवसाय करता है। यदि उसे अपने कार्यो मे सफलता नही मिलती तो बालक मे हीन भावना आ जाती है।

5. पहचान बनाम भूमिका अस्तव्यस्तता : यह किशोरावस्था का समय होता है जब किशोर अपनी सामाजिक भूमिकाओ को समझने लगते हैं। वे यह भी समझने का प्रयत्न करते है कि अन्य लोग उनके विषय मे क्या सोचते है। इस समय भूमिका पहचान अत्यावश्यक है अन्यथा इसके विपरीत स्थिति उत्पन्न हो जाती है जिसके कारण किशोर भविष्य की भूमिकाओ से अपना सामंजस्य नही कर पाते।

6. घनिष्ठता बनाम एकाकीपन · यह पूर्व-प्रौढ़ावस्था का समय है जिस समय व्यक्ति दूसरो से मित्रता करने तथा उस मित्रता को स्थाई बनाने का इच्छुक होता है। इस समय व्यक्ति स्वयं को महत्वपूर्ण समझता है और सफलता की आशा से दूसरे से घनिष्ठता बढ़ाने की आशा करता है। किन्तु यदि ऐसा करने में उसे सफलता नहीं मिलती, तो वह अत्यधिक एकाकीपन का अनुभव करता है।

7. जननात्मकता बनाम निष्क्रियता : यह मध्य-प्रौढ़ावस्था का समय है। ऐरिक्सन ने जननात्मकता को दो अर्थो मे प्रयुक्त किया है (1) उत्पादकता—अर्थात् अगली पीढ़ी को जन्म देना, तथा (2) रचनात्मकता—अर्थात् सृजनात्मक कार्य करना—जननात्मकता के अभाव में निष्क्रियता आने लगती है।

8. अहं सम्पूर्णता बनाम निराशा : यह पूर्ण परिपक्वावस्था का समय है जिसमे व्यक्ति अपने में संतुष्ट रहता है, मृत्यु की अनिवार्यता को समझता है और जीवन के भिन्न-भिन्न भागो से सम्पूर्णता अनुभव करता है। परन्तु यदि वह अहं की सम्पूर्णता का अनुभव नही करता तो उसमे निराशा का भाव आ जाता है क्योकि व्यक्ति सोचता है कि वह अपनी त्रुटियो को सुधार नही सकता अतः एक नया जीवन का प्रारम्भ भी नही किया जा सकता।

इस प्रकार व्यक्ति इन उपर्युक्त आठ अवस्थाओं से गुजरता है और उसका मनोसामाजिक विकास होता है।

मनोसामाजिक विकास के शैक्षिक उद्देश्य

ऐरिक्सन के अनुसार प्रत्येक विकास की अवस्था मे बालक विभिन्न प्रकार के द्वन्द्वो का अनुभव करता है। द्वन्द्व वातावरण के साथ सामंजस्य करने के दो भिन्न तरीको के मध्य होता है। अतः प्रारंभ से ही ऐसे अवसर प्रदान किए जाने चाहिएं ताकि बालक द्वन्द्वो से बचे और वातावरण के प्रति सकारात्मक दृष्टिकोण उत्पन्न कर सके। विभिन्न अवस्थाओ मे निम्न शैक्षिक अवसर प्रदान किए जाने चाहिएं।

1. प्रथम अवस्था में शिशु की आवश्यकताएं शारीरिक ही होती है, उन्हे शात करना चाहिए। इसमे माता की देखभाल प्रमुख होती है—माता को बालक की भूख, प्यास, उसके आराम का पूरा-पूरा ध्यान रखना चाहिए जिससे बच्चो मे प्रारभ से ही जगत् के प्रति अविश्वास की भावना न उत्पन्न हो।

2. इस अवस्था मे बालक अपना कार्य स्वयं करना चाहता है। माता-पिता को यह निर्णय करना चाहिए कि किस सीमा तक बालको को उनके कार्यो को करने की स्वतंत्रता दी जाए। यदि माता-पिता बच्चो को अवसर प्रदान नही करेंगे,

तो बच्चो में संशयात्मक स्थिति उत्पन्न हो सकती है। इसमे पिता की भूमिका महत्वपूर्ण है।

3. इस अवस्था मे बालक शक्ति का भण्डार होता है, अपने उत्तरदायित्व को समझता है। अतः बालकों को घर के साथ-साथ बाह्य कार्यो में भी पहल करने के अवसर जुटाने चाहिए। उनमे यह भावना विकसित की जानी चाहिए कि क्या अच्छा अथवा बुरा है जिससे कि बालक में अपराधी भावना जाग्रत न हो।

4. इस अवस्था में बालक सफलता प्राप्त करना चाहता है। विद्यालय, शिक्षक, सहपाठी सभी से वह प्रभावित रहता है। उसे यदि ऐसे अध्यापकों का निर्देशन मिल जाये जो उसकी सफलताओं की संभावनाओं के लिए सही अवसर प्रस्तुत कर सके तो बालक अध्यवसायी बनता है। अत· उचित मार्गदर्शन जुटाया जाना चाहिए, जिससे बालक में हीन भावना उत्पन्न न हो सके।

5. इस अवस्था में बालक किशोरावस्था की ओर बढ़ता है और अपने आपको एकीकृत व्यक्ति के रूप में समझता है। वह सामाजिक उत्तरदायित्व को समझने लगता है, अतः इस समय शिक्षको को किशोरों मे क्रियात्मक गुणों को विकसित करना चाहिए, जैसे उनमें मित्रता व नेतृत्व के गुणों का विकास, प्रतियोगिताएं आदि आयोजित कराके किया जा सकता है जिससे किशोर अपनी क्षमताओ को पहचान कर उसका सही उपयोग कर सके।

6 यदि पूर्व की स्थितियो मे व्यक्ति को सही व उचित मार्गदर्शन मिलता रहता है तो इस स्थिति मे आकर वह घनिष्ठता, मित्रता, वैवाहिक जोखिम आदि को झेलता है। समाज की भूमिका यहां महत्वपूर्ण होती है।

7. इस समय व्यक्ति को सामाजिक, पारिवारिक व रचनात्मक कार्यों मे अपना समय व्यतीत करना चाहिए, जिससे उसे निष्क्रियता का सामना न करना पडे।

8 अंतिम अवस्था में आकर व्यक्ति सभी पारिवारिक एवं सामाजिक दायित्वो से निवृत हो चुका होता है और एक सम्पूर्णता की ओर अग्रसर हो रहा होता है। अतः उसे मृत्यु की अनिवार्यता का समस्त जीवन के विभिन्न भागों में सत्यापन करना चाहिए जिससे उसमे जीवन के प्रति निराशा का भाव न आ सके।

इस प्रकार ऐरिक्सन की उपर्युक्त मनोसामाजिक विकास की अवस्थाएं सामाजीकरण की स्थिति को स्पष्ट करती है।

समाजोपयोगी उत्पादक कार्य एवं समाज सेवा पर अनुभूत प्रयोग

भँवर नागदा

प्रधानाध्यापक
राजकीय माध्यमिक विद्यालय
डबोक, उदयपुर (राज०)

प्राक्कथन

मानव धरती का अप्रतिम बीज है, उसमें अनादिकाल से जिजीविषा, जिज्ञासा, एवं जिगीसा (अर्थात् जीने की इच्छा, जानने की इच्छा और जीतने की इच्छा) तीन आधारभूत प्रवृतियाँ रही हैं।

इस बात को मध्य नजर रखते हुए भारत में शिक्षा के भावी स्वरूप को लेकर विगत कई वर्षो से चिन्तन-मनन की प्रक्रिया चली आ रही है। समय-समय पर शिक्षा क्रम मे, समाज एव देश की आवश्यकताओ के अनुरूप एवं परिस्थितियों के अनुकूल परिवर्तन कर शिक्षण कार्य कराया जाता रहा है, यथा .

(1) गांधीजी और बेसिक शिक्षा (1935)
(2) मुदालियर आयोग और उद्योग (1953)
(3) कोठारी आयोग और कार्यानुभव (1964-66)
(4) ईश्वर भाई पटेल समिति और एस०यू०पी०डब्ल्यू० (1977)

संकल्पनाएं

बालक का सर्वांगीण विकास जिसमे मन, मस्तिष्क और शरीर आते हैं, विद्यालय का मूल उद्देश्य इनकी सम्प्राप्ति हो। साथ ही छात्रो मे उत्तम चारित्रिक गुणों का प्रादुर्भाव हो ताकि वे मानवीय मूल्यों से सम्पन्न होकर राष्ट्र के सुयोग्य नागरिक बन सकें।

पटेल समिति ने उपर्युक्त विचारों को मध्य नजर रखा और एस०यू०पी०डब्ल्यू० को एक विषय के रूप में प्रस्तुत किया। इसके अन्तर्गत छात्र एवं समुदाय की आवश्यकताओ की पूर्ति से सम्बन्धित सोद्देश्य, अर्थपूर्ण हस्त कार्य है, जिसका सुपरिणाम किसी वस्तु का निर्माण या सेवा कार्य है। यह समुदाय के लिए वरदान भी है। इसलिये नई शिक्षा नीति की संकल्पना को साकार बनाने हेतु इस विषय पर बल दिया जा रहा है, ताकि हम विद्यार्थियो में क्षमताएं एवं रुझान विकसित करें, जिससे वे अपने रोजमर्रा के काम मे आने वाली सामान्य वस्तुओं का निर्माण, उनकी मरम्मत तथा सही उपयोग कर सकें।

उद्देश्य

छात्रों को व्यक्तिगत एव सामूहिक रूप से श्रम कार्य में प्रवृत कर कार्य जगत से परिचित कराना, साथ ही उनमें नैतिक मूल्यों की पुर्नःस्थापना

कर समाज के लिए उपयोगी सदस्य बनाना। जनहित कार्यो मे योगदान देने की इच्छा विकसित कर उन्हे स्वावलम्बी बनाना।

क्रियान्विति के चरण

माध्यमिक शिक्षा बोर्ड द्वारा शिक्षा मे नवाचार का यह साहसिक प्रयास, जिस संकल्पना एवं उद्देश्यो पर आधारित है वह राष्ट्रीय शिक्षा नीति का प्रथम एव प्रमुख कदम है।

अत. इस विषय को सही रूप से क्रियान्विति देना और इसका सफल सचालन करना प्रत्येक शिक्षक, छात्र का परमदायित्व है। सफल संचालन तभी संभव है जब उसकी लिपिबद्ध प्रायोजना एव उद्देश्यो का निर्धारण कर उसके अनुरूप ही विभिन्न चरणो मे क्रियान्विति की जाये। उपर्युक्त बिन्दुओं को मध्य नजर रखकर कार्य का श्रीगणेश किया, जो इस प्रकार है ·

कक्षान्तर्गत अधिगम कार्य

(1) जुलाई 87 से अंतिम सप्ताह मे स्टाफ बैठक का आयोजन किया गया।

(2) अगस्त 87 के प्रथम सप्ताह में अधिगम कार्यो का निर्धारण, एस०यू.०पी०डब्ल्यू० विषय समिति का गठन और प्रायोजना का निर्माण।

(3) प्रार्थना स्थल पर निर्धारित क्षेत्र से चयनित प्रवृत्तियो की विस्तृत जानकारी देकर सुझाव आमन्त्रित किये गये।

अनिवार्य प्रवृति : पोस्ट ऑफिस से सम्बन्धित जानकारी –

(1) बचत खाता खुलवाना

(2) रेकरिंग डिपोजिट खाते खुलवाना

(3) डाक प्रमाण पत्र के अन्तर्गत पत्र भेजना

(4) रजिस्ट्री, पार्सल करवाना

(5) मनीऑर्डर करवाना

(6) तार देना।

ऐच्छिक प्रवृत्ति :

(1) कपडे धोने का साबुन बनाना

(2) दत मंजन बनाना

(3) टमाटर सॉस बनाना

(4) जिल्दसाजी एवं अबरी बनाना

(5) कॉज बनाना एवं बटन लगाना

14 दिसम्बर 1987 तक उक्त सभी प्रवृत्तियों का सुव्यवस्थित सचालन एव सैद्धान्तिक पक्ष को लिपिबद्ध कराया। तत्पश्चात् ''मूल्यांकन आधार प्रपत्र'' तैयार कर मूल्यांकन मे श्रेणी अकित की गई।

पांच दिवसीय शिविर आयोजन की क्रियान्विति

''समाजोपयोगी उत्पादक कार्य एवं समाज सेवा एक प्रयोजननिष्ठ शारीरिक श्रम कार्य है। जिसकी परिणति समाजोपयोगी, भौतिक उत्पादन या सेवा कार्य मे होती है।''

शिविर स्थल : स्थानीय विद्यालय प्रांगण, **अवधि** : 30 नवम्बर 1987 से 4 दिसम्बर 1987 तक, **समय** : प्रातः 10 से सायंकाल 5 बजे तक [शिविर दैनिक कार्यक्रमानुसार]

शिविर का उद्घाटन माननीय गोपाल लाल

जी बडगुर्जर, भूतपूर्व अतिरिक्त निदेशक मा०शि०बोर्ड, द्वारा ध्वजारोहण की रस्म से हुआ। उन्होने वर्तमान मे समाज की आवश्यकता को मध्य नजर रख शिविर की आवश्यकता एवं उपादेयता पर प्रकाश डालते हुए हाथ, मस्तिष्क और हृदय के समन्वय पर बल दिया। इस शिविर मे कक्षा 9 व 10 के 715 छात्रो ने भाग लिया। 50 शिक्षको के मार्गदर्शन मे, 25 दलो एव 8 समूहो मे शिविर सम्पन्न किया। दलो के नाम आदर्श पुरुषो एवं फूलों के नाम पर रखे गये। प्रत्येक दल एवं समूह के नायक, उपनायक का चयन कर उनसे सम्बन्धित कार्य उन्हें सौंप दिये, जिनका उन्होने निष्ठा एवं दायित्व के साथ पूर्ण रूप से निर्वाह किया।

(1) सामुदायिक सेवा कार्य

साक्षरता : विद्यालय बाहर फुटपाथ पर बने कालबेलिया जाति के 25 व्यक्तियों को दल प्रभारियो ने 5 दिनो में साक्षर किया और ग्रीष्मावकाश मे प्रत्येक छात्र ने 2 व्यक्तियों को साक्षर करने का सकल्प किया जो ग्रीष्मावकाश में पूर्ण कर लिया गया। इस प्रकार 1500 व्यक्ति साक्षर किये गये।

पर्यावरण सुधार एवं वृक्षारोपण : पर्यावरण विभाग से डॉ० शर्मा को आमंत्रित कर वार्ता दिलाई गई। छात्रो ने पर्यावरण की आवश्यकता एव महत्व को समझा। प्रति छात्र ने वर्षा ऋतु मे एक-एक पौधा लगाने एव उसकी सभी सुरक्षा व्यवस्था करने का संकल्प लिया। शिविर अवधि मे 2 छात्रो के बीच एक प्रति गढ़े 3 × 1½ कुल 350 गढे खुदवाकर तैयार करवाये गये। जुलाई 88 मे छात्रो द्वारा 1100 पौधे लगाये जा चुके है और सभी वर्तमान में सुरक्षित हैं।

श्रमदान : विद्यालय फाटक से कार्यालय तक एव खेल मैदान तक सडक की मरम्मत, सफाई एवं पीली मिट्टी बिछाकर, दोनो किनारे ईंटे खड़ी कर पुताई कर सजावट की गई, खेल के मैदान में चूने से लाईन डाल मिट्टी बिछाकर मैटिंग करा क्रिकेट फील्ड तैयार करवाये गये।

सार्वजनिक स्थान की सफाई : विद्यालय के ठीक सामने हनुमान जी के मंदिर के आस-पास एव हैण्ड पम्प के आस-पास की सफाई करा गन्दे पानी को निकालने के लिए कच्ची नाली निर्मित की ई। इस प्रकार चम्पालाल जी धर्मशाला के सामने स्थित बावडी की सफाई, कीचड मलवा हटाकर, गन्दे पानी को पम्प द्वारा निकलवाकर बावड़ी मे लाल दवा डलवाकर जनता एवं राहगीरो के लिए स्वच्छ पानी उपलब्ध करवाया।

जल एव नाश्ता व्यवस्था : शिविर काल मे पानी एव सामूहिक नाश्ता क्रय, वितरण की सारी व्यवस्था छात्रो ने अपने स्तर पर सुव्यवस्थित ढग से की।

शिविर स्थल की सफाई एव सजावट · विभिन्न दलों के छात्रो ने अपने-अपने दल के नियत स्थानो को विभिन्न प्रकार से सजाकर अपनी-अपनी कला का प्रदर्शन किया। विद्यालय परिसर में स्थित पेड़ो की निश्चित ऊचाई तक गेरू व चूने से पुताई की गयी और नम्बर डाले गये। पौधो की सुरक्षा हेतु लगे तार व खम्भो को व्यवस्थित कर खम्भो की पुताई की, इसी प्रकार विद्यालय द्वार की दोनों फाटको पर छात्रो ने वार्निश किया।

(2) सर्वेक्षण एव संकलन कार्य

(क) प्रति छात्र को 2 लोकगीत, 10 मुहावरे, 5 लोकोक्तियां, 5 कविताएं, 10 चुटकुले

अनिवार्य रूप से संकलित करने को दिये गये। छात्रो ने विभिन्न विधाओ एवं भाषाओं मे संकलन कर अपनी-अपनी प्रतिभा का प्रदर्शन किया।

(ख) छात्रों को समूहों मे गुलाब बाग, डेयरी विभाग, कृषि महाविद्यालय का भ्रमण कराया। इस दौरान छात्रो ने अपनी-अपनी रुचियों के अनुसार वस्तुओ का संकलन किया। संकलित वस्तुओं को सुव्यवस्थित रखने के लिए फाइले, चार्ट, पोलेथीन की थैलियो मे सुसज्जित कर प्रदर्शनी कक्ष में प्रतियोगिता हेतु रखा गया।

(3) कौशल सम्बन्धी

(क) रचनात्मक लेखन : सभी शिविरार्थियो को समाजोपयोगी उत्पादन कार्य एवं समाज सेवा शिविर पर निबन्ध लिखने को दिया जिसमे छात्रो ने अपने शिविर अनुभव, अपनी समस्याएं, सुझाव एवं उपलब्धियो पर प्रकाश डाला। अपने विचारो को सुव्यवस्थित लिपिबद्ध करने का प्रयास सराहनीय रहा।

(ख) डायरी लेखन : शिविरार्थियो को प्रारंभ मे ही अपने दैनिक कार्यो को लिपिबद्ध (डायरी मे लिखने) करने को निर्देश दिये। छात्रो ने यथा समय सुव्यवस्थित लेखा रखा।

(ग) चित्रकला : शिविरार्थियों की समूहवार चित्रकला प्रतियोगिता रखी। छात्रों ने विभिन्न विधाओं मे कला-कृतियां प्रस्तुत कर अपनी-अपनी कला का प्रदर्शन किया।

(घ) भित्ति पत्रिका : प्रति समूह एक, कुल 8 भित्ति पत्रिकाएं छात्रों ने अपने स्तर पर निकालीं। इन पत्रिकाओं की मुख्य विशेषता यह रही कि सभी भित्ति पत्रिकाएं अपने आप मे अलग-अलग विशेषताएं लिए हुए थी।

ज्ञानात्मक कार्य सम्बन्धी कुछ वार्ताएं विशेषज्ञों द्वारा दिलाई गईं :

(1) रेलवे सम्बन्धी कार्यो पर

(2) बैक सम्बन्धी कार्यो पर

(3) पोस्ट ऑफिस सम्बन्धी

(4) नई शिक्षा नीति एवं पाठ्यक्रम

(5) समाजोपयोगी उत्पादक कार्य एवं समाजसेवा

(6) स्टोव, गैस, मरम्मर एवं रख-रखाव पर

(7) पर्यावरण एवं प्रदूषण पर

(4) सांस्कृतिक, साहित्यिक एवं मनोरंजक कार्य

समूहवार विभिन्न प्रवृतियों का संचालन कर श्रेष्ठ प्रदर्शनकर्ता का चयन किया गया। शिविर समापन के दिन अभिभावको की उपस्थिति अनिवार्य कर दी गई और प्रतियोगिता रखी गई और विजेता छात्रों को पुरस्कृत किया गया। शिविर काल मे सांस्कृतिक कार्यक्रम एवं विभिन्न प्रवृतियो मे किये गये कार्यों से प्रभावित हो समापन समारोह पर पी०टी०ए० के माध्यम से शिविरार्थियों को एक समय का सामूहिक भोजन दिया गया। इतना ही नहीं बल्कि प्रत्येक अभिभावक ने राज्य स्तरीय क्रिकेट प्रतियोगिता के सफल संचालन हैतु पॉच-पाँच रु० अनुदान के रूप में दिये। इस प्रकार 3575/- रु० प्राप्त हुए जो प्रतियोगिता में लगाये गये।

प्रदर्शनी आयोजन

विभिन्न विधाओं में चयनित श्रेष्ठ कृतियों,

फाइलों, चार्टो भित्ति पत्रिकाओं आदि की प्रदर्शनी लगाई गई, जिसका अवलोकन माननीय भंवर लाल जी शर्मा, निदेशक एस०आई०ई०आर०टी०, उदयपुर ने किया। उन्होने प्रदर्शनी की भूरी-भूरी प्रशंसा कर श्रेष्ठ छात्रों को पुरस्कृत कर आर्शीवचन प्रदान किया। सभी पुरस्कृत छात्रो को प्रोत्साहन स्वरूप गीता प्रेस गोरखपुर की सस्ती एव शिक्षाप्रद उपयोगी पुस्तकें प्रदान की गई।

विशेष उपलब्धियां

(1) छात्रों ने शिविर में जो सीखा उसे जीवन का अभिन्न अग मान हृदयंगम् किया और यथा समय व्यवहार मे लाने लगे, जैसे घर, वस्त्र, बगीचे, अध्ययन कक्ष की सफाई एवं सजावट।

(2) छात्र जनहित कार्यों को अपना कार्य समझ पूर्ण दायित्व से निर्वाह करने लगे यथा सार्वजनिक स्थान की सफाई, श्रमदान, भोजन बनाने व परोसने में मदद करना, विभिन्न कार्यालयों से सम्बन्धित प्रपत्र भरने में मदद करना।

(3) ग्रीष्मावकाश में 5 छात्रो ने ग्रामीण इलाको में एक-एक माह तक प्याऊ लगाकर राहगीरो को पानी पिलाया।

(4) 20 छात्रों ने अपने-अपने घर खर्च हेतु राशन कार्ड से तेल, उपलब्ध कर साबुन बनाया।

(5) अध्यापको की जागरुकता एवं मनोबल से शिविर का सुसंचालन हुआ। परिणामस्वरूप आशातीत सफलता मिली। अभिभावकों ने मुक्त कंठ से शिविर एवं उनके परिणामों की भूरी-भूरी प्रशंसा की।

(6) शिविर आयोजन के पश्चात् छात्रो मे मानवीय मूल्यो के पुष्पित एव पल्लवित होते देखा गया।

(7) प्रत्येक छात्र ने बड़ी रुचि, लग्न एव निष्ठा के साथ अपने दायित्व का पूर्ण रूप से निर्वाह किया। यह आशातीत सफलता ही विषय की सफल क्रियान्विति एव सुसंचालन की द्योतक है।

नि.सन्देह समाजोपयोगी उत्पादक कार्य एवं समाज सेवा से ज्ञान जगत और कार्य जगत के बीच की खा‍ई को कम कर इक्कीसवी सदी की शिक्षा के स्वप्न को साकार किया जा सकेगा।

पुस्तक समीक्षा

पुस्तक का नाम	**सामाजिक अनुसंधान**
लेखक का नाम	ओम प्रकाश वर्मा
पृष्ठ संख्या	664
मूल्य	12 रुपये 50 पैसे
प्रकाशक	सरस्वती सदन, मसूरी
मुद्रक	प्रभात प्रेस, मेरठ
समीक्षक का नाम	सावित्री दुबे, शोध पार्षद, राज्य शिक्षा संस्थान, उ० प्र०, इलाहाबाद।

प्रस्तुत पुस्तक सामाजिक अनुसंधान शोध कर्ताओं एवं शोध-छात्रों को शोध कार्य में सहायता पहुंचाने के उद्देश्य से लिखी गयी है। पुस्तक की विषय-वस्तु पांच खण्डों में विभक्त है। प्रधान खण्ड समाज के वैज्ञानिक अध्ययन से सम्बन्धित है। इस खण्ड में तीन अध्याय हैं। प्रथम अध्याय में विज्ञान एवं वैज्ञानिक पद्धति की व्याख्या, वैज्ञानिक अध्ययन के प्रमुख चरण, वैज्ञानिक पद्धति और समाजशास्त्र उपकल्पना, सामान्यीकरण तथा वैज्ञानिक नियम-विज्ञान के स्वरूप तथा वैज्ञानिक भावना का विश्लेषण किया गया है। द्वितीय अध्याय सामाजिक घटना की प्रकृति, सामाजिक अध्ययन में कठिनाइयां, सामाजिक घटना के वैज्ञानिक अध्ययन के सम्बन्ध में बतलाता है। तृतीय अध्याय वैषयिकता के अर्थ, महत्व, वैषयिकता में कठिनाइयां एवं वैषयिकता प्राप्ति के साधनों का विवरण देता है।

द्वितीय खण्ड सामाजिक अनुसंधान तथा सामाजिक सर्वेक्षण से सम्बन्धित है। इसके अन्तर्गत अध्याय चार में सामाजिक अनुसंधान के अर्थ तथा प्रकृति एवं अनुसंधान प्रणालियों की चर्चा की गयी है। अध्याय पांच में सामाजिक सर्वेक्षण-परिभाषा एव उद्देश्य का वर्णन करते हुए सर्वेक्षण पद्धति के गुण तथा सीमाओं पर प्रकाश डाला गया है। अध्याय छः में सर्वेक्षण प्रक्रिया के प्रमुख चरणों पर विचार किया गया है। अध्याय सात में सर्वेक्षण प्रतिवेदन का महत्व तथा अनुक्रम है। अध्याय आठ में अनुसंधानकर्ता के गुणों का उल्लेख किया गया है।

तृतीय खण्ड अनुसंधान की विभिन्न पद्धत्तियों से सम्बन्धित है। इसके अन्तर्गत अध्याय नौ में निदर्शन पद्धति के अर्थ, उद्देश्य, प्रकार एवं समस्याओं का वर्णन है। अध्याय दस में वैयक्तिक अध्ययन पद्धति – अर्थ, प्रक्रिया-प्रणालियाँ, उपयोगिता एवं सीमायें हैं। अध्याय ग्यारह में सांख्यकी पद्धति अर्थ तथा प्रक्रिया, महत्त्व तथा

सीमाओं का उल्लेख है। अध्याय बारह में अवलोकन पद्धति के अर्थ-प्रकार के साथ इसके गुण-दोषों का उल्लेख है। अध्याय तेरह में प्रयोगात्मक पद्धति का अर्थ, कठिनाइया, नियंत्रण की समस्या पर विचार किया गया है। अध्याय चौदह में साक्षात्कार पद्धति का अर्थ-प्रकार, उद्देश्य, गुण, सीमायें तथा साक्षात्कार प्रदर्शिका का वर्णन है। स्थायी साक्षी वर्ग तथा इसके लाभ पर पूर्ण रूप से विचार किया गया है। इन लाभों में प्रशिक्षण, व्यक्तिगत ज्ञान, विश्वसनीय सूचना, नियंत्रण, समय तथा धन की बचत मुख्य बिन्दु है।

चतुर्थ खण्ड में सामाजिक अनुसंधान के सयंत्र तथा प्रणालियों की चर्चा की गयी है। इसके अन्तर्गत अध्याय पन्द्रह में प्रश्नावली-अर्थ, प्रकार, उद्देश्य, श्रेष्ठ प्रश्नावली की विशेषतायें एवं प्रश्नावली निर्माण की विधि बतायी गयी है। अध्याय सोलह अनुसूची से सम्बन्धित है। अध्याय सत्रह में अनुमापन प्रणालियों से सम्बन्धित विवरण प्रस्तुत किया गया है। अध्याय अठारह में सूचना के स्रोत, व्यक्तिगत प्रलेख तथा भारत में सांख्यकी का वर्णन दिया गया है।

पंचम खण्ड सामग्री के विवेचन तथा प्रदर्शन से सबंधित है। अध्याय उन्नीस में सामग्री का वर्गीकरण, वर्गीकरण के प्रकार, सारणीयन के प्रकार आदि का विश्लेषण किया गया है। अध्याय बीस में सांख्यकीय माध्य, विभिन्न माध्यमों के गुण-दोष, उपयोगिता तथा सीमाओं का विवरण दिया गया है। अध्याय इक्कीस में विवरण की माप, अर्थ, प्रमाण विचलन विषमता की विस्तृत व्याख्या की गयी है। अध्याय बाईस में सामग्री तथा चित्रमय प्रदर्शन, उद्देश्य तथा नियम, चित्रों की उपयोगिता तथा सीमायें, चित्रों के प्रकार, बिन्दु, रेखीय प्रदर्शन, रेखा चित्रों के प्रकार-आवृत्ति रेखा चित्रों पर बल दिया गया है और इनके सम्बन्ध में विस्तृत वर्णन किया गया है।

इस प्रकार सामाजिक अनुसंधान के लिए इस पुस्तक मे उपयोगी सामग्री प्रस्तुत की गई है।

वर्ष : सप्तम अंक : चतुर्थ अप्रैल 1990

भारतीय आधुनिक शिक्षा

भारतीय आधुनिक शिक्षा
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद् की एक त्रैमासिक पत्रिका है, जिसके कुछ प्रमुख स्तंभ इस प्रकार हैं:

शिक्षा दर्शन, शिक्षा मनोविज्ञान, वर्तमान, शिक्षा की समस्याएं, पाठ्यक्रम एवं प्राविधि संबंधी नवीन विकास, अंतर्राष्ट्रीय शिक्षा जगत, विभिन्न राज्यो में शिक्षा की स्थिति, शिक्षा शास्त्रियों से भेंट वार्ता, नवाचार, पाठकों के पत्र, पुस्तक समीक्षा।

लेखकों से निवेदन है कि रचनाएं भेजते समय इस बात का ध्यान रखे कि रचना डबल स्पेस मे टाईप की हुई अथवा साफ लिखी हुई हो। रचना की दो प्रतियां भेजें। रचना के अन्त मे रचनाकार के हस्ताक्षर आवश्यक है। रचना भेजते समय यह अवश्य सूचित करे कि प्रेषित रचना अप्रकाशित/अप्रसारित है।

प्रकाशित रचनाओ पर परिषद् के नियमानुसार पारिश्रमिक देने की व्यवस्था है।

प्रधान संपादक
राजेन्द्रपाल सिंह

अकादमिक संपादक
द्वारिका नाथ खोसला

संपादक
गुरचरण लाल आनंद

मुख्य उत्पादन अधिकारी
यू प्रभाकर राव

उत्पादन अधिकारी
डी० साई प्रसाद

उत्पादन सहायक
राजेन्द्र चौहान

एक प्रति : 4 रुपये

वार्षिक मूल्य : 16 रुपये

सम्पादकीय सम्पर्क:

प्रधान सम्पादक, पत्रिका प्रकोष्ठ
राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्
श्री अरबिन्द मार्ग
नई दिल्ली 110 016

विषय सूची

1 मन्द बुद्धि बालक के शिक्षक का प्रशिक्षण : डा०कमलेश कुमार चौधरी

6 शिक्षकों का दार्शनिक अभिमुखीकरण और शैक्षिक निर्गत : डा०पी०डी० जुयाल

11 न्याय दर्शन में निहित ज्ञान के साधन : डा० सुमन रायजादा

16 ग्रामीण एवं शहरी छात्रों के शैक्षिक संतोष का तुलनात्मक अध्ययन : डा० एस०पी० गुप्ता
अलका गुप्ता

21 दैनिक हिन्दोस्थान पत्र की शैक्षिक रिपोर्टिंग :
डा० गिरीश चन्द्र शुक्ल

32 बोर्ड परीक्षा परिणाम में छात्रों की सफलता और असफलता—एक विवेचनात्मक अध्ययन :
डा० अश्वनी कुमार गौड़

पाठकों के पत्र

भारतीय आधुनिक शिक्षा में छपे लेखों पर पाठकों की प्रतिक्रियाएं आमंत्रित है। यथा-स्थान इन्हे प्रकाशित करने का प्रयास किया जाएगा।

मन्द बुद्धि बालक के शिक्षक का प्रशिक्षण

डा० कमलेश कुमार चौधरी

प्रवक्ता, शिक्षा विभाग
कमला नेहरू भौतिक एवं सामाजिक विज्ञान संस्थान
सुलतानपुर (उ०प्र०)

मानसिक मंदता मानव व्यक्तित्व की एक ऐसी ऋृणात्मक विशिष्टता है, जो कि किसी क्षेत्र या देश के लिए ही नहीं अपितु समस्त मानव जाति के लिए चुनौती बनी हुई है। बाल्यावस्था तथा बाल विकास के क्रम में यह समस्या मुख्य रूप से अभिभावको, शिक्षाविदो तथा चिकित्सको के ध्यान एवं रुचि का विषय है। मानसिक मंदता से प्रभावित बालक अपनी आयु के समान बालको से जीवन के प्रत्येक क्षेत्र मे पिछड़ जाता है।

बालक की इस मानसिक क्षमता या दुर्बलता को असाध्य मानकर घर, विद्यालय तथा समाज अपने उत्तरदायित्व से मुक्त नहीं हो सकते है। इस प्रकार के बालकों के प्रति शिक्षक तथा माता-पिता एवं समाज के प्रत्येक व्यक्ति का कर्तव्य है कि वह इनकी पहचान उपयुक्त ढंग से करे। तदोपरान्त उनमें मानसिक मंदता की सीमा को ज्ञातकर उन्हें इनकी क्षमताओं एवं आवश्यकताओं के अनुरूप विभिन्न पारिवारिक, शैक्षिक, सामाजिक तथा राष्ट्रीय कार्यों को करने मे सक्षम बनाएं। विशेष बालक की शिक्षा का यह पहलू जटिल है। इसलिए इसकी ओर अभी तक इस देश मे बहुत कम ध्यान दिया गया है।

मानसिक मंदता का प्रत्यय मानसिक अक्षमता या न्यूनता वाले उन सभी बालकों के लिए प्रयुक्त होता है, जो कि घर, समाज तथा विद्यालय की परिस्थितियो के साथ अपना अनुकूलन करने मे असमर्थ होते है। मन्दमना बालक को परिभाषित करते हुए बेन्डा (1954) ने लिखा है ''एक मानसिक दोष वाला व्यक्ति वह है, जो अपने आपको तथा अपने क्रियाकलापो को व्यवस्थित करने मे असमर्थ होता है या उसे यह सब सिखाना पड़ता है तथा जिसको स्वयं के और समुदाय के कल्याण के लिए निरीक्षण नियंत्रण तथा देखभाल की आवश्यकता होती है।''

मानसिक मन्दता की विस्तृत व्याख्या अमेरिकन एसोसिएशन आन मेन्टल डिफिसिएन्सी (ए०ए०एम०डी०) द्वारा मानसिक मंदता की शब्दावली एवं वर्गीकरण पर प्रकाशित मैनुअल में हेबर (1961) द्वारा की गई है। इनके अनुसार ''मानसिक मंदता का तात्पर्य उस अवसामान्य बौद्धिक क्रियात्मकता से है जो विकास काल में उत्पन्न होती है तथा व्यवहार के अनुकूलन की असमर्थता से सम्बद्ध है।''

यहाँ पर अवसामान्य का आशय वर्ग विशेष के बौद्धिक क्रियात्मकता के औसत से एक ऋृणात्मक मानक विचलन से कम निष्पादन से है। विकासात्मक काल का अभिप्राय 16 वर्ष की आयु तक के बौद्धिक विकास काल से है।

बीसवी शताब्दी में मानसिक आयु, तत्पश्चात बुद्धिलब्धि के प्रत्यय के उद्‌गम के साथ ही साथ

मनोवैज्ञानिको ने विभिन्न क्षमताओं वाले बालकों को उनकी बुद्धिलब्धि के आधार पर विभिन्न वर्गो मे बांटा है। सरलता एवं उपयोगिता की दृष्टि से निम्न वर्गीकरण सर्वत्र स्वीकारा जाता है।

जड़ बुद्धि	25 से कम बुद्धिलब्धि		
हीन बुद्धि	25-50	,,	,,
मूढ़ बुद्धि	50-75	,,	,,
मंद बुद्धि	75-90	,,	,,
सामान्य	90-110	,,	,,
श्रेष्ठ	110-125	,,	,,
अत्यन्त प्रखर	125-140	,,	,,
प्रतिभाशाली	140 से अधिक	,,	

प्रस्तुत संदर्भ में केवल प्रथम चार वर्ग ही मानसिक मंदता वाले बालको को अपने में समाहित करते है। इनमें 75 से 90 बुद्धिलब्धि वाले बालकों की मानसिक योग्यता यद्यपि सामान्य से कम होती है फिर भी वे शैक्षिक एवं सामाजिक दृष्टि से समस्या का कारण नहीं होते तथा कुछ ही परिश्रम से सामान्य बालकों के समान व्यवहार करना सीख जाते है। 50 से 75 के मध्य बुद्धिलब्धि वाले बालक कुछ सीमा तक शिक्षा ग्रहण करने के योग्य होते हैं तथा उचित रूप से प्रशिक्षित करने पर अपने व्यवहार को नियंत्रित करना सीख जाते हैं। 25-50 बुद्धिलब्धि वाले बालक शिक्षा ग्रहण करने की योग्यता नहीं रखते, किन्तु इन्हे कुछ गतीय कौशलो में प्रशिक्षित किया जा सकता है। 25 से कम बुद्धिलब्धि वाले बालक अत्यधिक बौद्धिक न्यूनता के कारण किसी भी प्रकार के नियंत्रित व्यवहार को करने की योग्यता नहीं रखते। अतः अपने सभी कार्यों के लिए दूसरों पर निर्भर करते हैं।

अमेरिकन एसोसिएशन आन मेन्टल डिफिसिएन्सी ने 1973 मे मन्दमना बालको का निम्नलिखित वर्गीकरण प्रस्तुत किया है:–

मन्द मन्दितमना	52 से 68 बुद्धिलब्धि		
मध्यम मन्दितमना	36 से 51	,,	,,
तीव्र मन्दितमना	20 से 35	,,	,,
उच्च या गम्भीर मन्दितमना	20 से कम	,,	,,

उपरोक्त वर्गीकरण में केवल उच्च या गम्भीर मंदितमना बालक ही ऐसे होते है जिन्हे किसी भी प्रकार से शिक्षित या प्रशिक्षित नहीं किया जा सकता। अन्य सभी वर्गों के बालको को कुछ हद तक शिक्षित या किसी व्यवसाय अथवा कौशल में प्रशिक्षित किया जा सकता है। चूँकि ये बालक सामाजिक, बौद्धिक एवं सांवेगिक क्षमता मे सामान्य बालकों से भिन्न होते हैं, अतः प्रजातन्त्र के सिद्धान्त शैक्षिक अवसरों की समानता और अनिवार्य शिक्षा के संवैधानिक निर्देश के तहत इन बालकों हेतु विशेष विद्यालय, विशेष कक्षा तथा विशेष पाठ्यक्रम के साथ-साथ शैक्षिक कार्यों के सफलतापूर्वक संचालन हेतु विशेष अध्यापकों की व्यवस्था करना राष्ट्र का कर्तव्य है। मन्दमना बालकों को उनकी क्षमता के अनुसार प्रशिक्षित कर आत्म-निर्भर बनाना चाहिए, जिससे वे समाज एवं देश के लिए उपयोगी नागरिक बन सकें। कोठारी कमीशन (1964-66) ने भी सुझाव दिया था कि 1986 तक कम से कम 5% मंदितमना बालकों की शिक्षा की व्यवस्था कर डाली जाये। साथ ही साथ इस कार्यक्रम को पर्याप्त रूप से विकसित करने हेतु विशेष अध्यापकों की तैयारी पर बल एवं ध्यान देने की आवश्यकता है। इसके लिए मौजूदा प्रशिक्षण संस्थाओं की क्षमता मे वृद्धि करने एवं नयी संस्थाओ को खोलने का सुझाव दिया गया था।

शिक्षण एक सामाजिक प्रक्रिया है, जिसमें तीन तत्व सम्मिलित होते हैं। पहला सीखने वाला (छात्र) दूसरा सिखाने वाला (शिक्षक) तीसरा सिखाई जाने

वाली पाठ्यवस्तु (ज्ञान, भाव या कौशल)। वर्तमान समय में सीखने वाले को केन्द्र में रखकर शिक्षक तथा सिखाये जाने वाले ज्ञान, भाव या कौशल का चयन किया जाता है। इसके बावजूद भी पाठ्यवस्तु के उचित रूप से सम्प्रेषण हेतु शिक्षक की महत्ता को अस्वीकार नही किया जा सकता। शिक्षक पाठ्यवस्तु को उपयुक्त रूप से विश्लेषित एवं व्यवस्थित करके छात्रो की क्षमता एवं योग्यता को ध्यान में रखते हुए उपयुक्त माध्यम से उनके सम्मुख प्रस्तुत करता है। सभी प्रकार की शिक्षा प्रणाली मे शिक्षक का स्थान निर्विवाद रूप से महत्वपूर्ण है। शिक्षा के सुनिश्चित उद्देश्यो एवं समाज तथा व्यक्ति की आवश्यकताओ पर आधारित पाठ्यक्रम तथा शाला के अध्ययनोत्सुक विद्यार्थी भी उस समय तक विशेष लाभान्वित नहीं हो सकते, जब तक योग्य शिक्षक का अभाव रहेगा। योग्य अध्यापकों के अभाव में सभी सुविधाओं के होते हुए भी लक्ष्य को समुचित रूप से प्राप्त नहीं किया जा सकता है। अतः मन्दमना बालको के शिक्षण हेतु विशेष विद्यालय, विशेष कक्षा तथा विशेष पाठ्यक्रम भी, विशेष योग्य शिक्षको के अभाव मे प्रभावहीन सिद्ध होंगे। मन्दमना बालकों के लिए विशेष रूप से प्रशिक्षित योग्य अध्यापको की आवश्यकता इसलिए और भी बढ़ जाती है, क्योंकि ये स्वयं कुछ करने या सीखने मे अक्षम होते है। ये उन्हीं बातो को सीख सकते है जिन्हे शिक्षक सिखाता है। मन्दमना बालक सामान्य बालकों से भिन्न होते है। अत. इन्हे पढ़ाने हेतु विशेष प्रकार के प्रशिक्षित अध्यापकों की आवश्यकता पडती है। इन बालको को पढ़ाने हेतु अध्यापक तैयार करते समय उन्हीं व्यक्तियो का चयन प्रशिक्षणार्थी के रूप में करना चाहिए जो शारीरिक, मानसिक एवं सांवेगिक रूप से स्वस्थ हो और सहानुभूतिपूर्ण व्यवहार करने वाले हो, तथा कठोर परिश्रमी हो। प्रशिक्षण के समय निम्नलिखित बातो को ध्यान में रखना चाहिए.

(1) मन्दमना बालकों की विशेषताओ से प्रशिक्षणार्थी को प्रशिक्षण के दौरान परिचित कराया जाना चाहिए। यथा–
   (1) मन्दमना बालकों के सीखने की गति धीमी होती है।
   (2) इनकी रुचि सीमित होती है।
   (3) इनमे अमूर्त चिन्तन की क्षमता का अभाव होता है।
   (4) मौलिक रूप से किसी समस्या पर चिन्तन करने की योग्यता इनमे नहीं होती है।
   (5) इन बच्चों मे दूसरों के सुझाव को ग्रहण करने की क्षमता अधिक होती है।

(2) प्रशिक्षणार्थियो को बाल मनोविज्ञान का पूर्ण रूप से ज्ञान कराया जाना चाहिए, जिससे उनमे मन्दमना बालको की आवश्यकताओ एव क्षमताओ को समझने का गुण विकसित हो सके। इससे उनकी आवश्यकताओ एवं क्षमताओं को समझने के पश्चात उनका समाधान प्रस्तुत करने मे अध्यापक को सहायता मिल सकती है।

(3) प्रशिक्षणार्थियो मे धैर्य के गुण का विकास किया जाना चाहिए क्योंकि मन्दमना बालक शीघ्रता से कोई कार्य नहीं कर पाते हैं। अतः यदि शिक्षक उनके सीखने की गति से या त्रुटि से ऊबने वाला होगा तो वह उन्हे सफलतापूर्वक नहीं सिखा पायेगा।

(4) मन्दमना बालकों के शिक्षको में सांवेगिक स्थिति को समझने एवं उनमे स्थिरता पैदा करने की क्षमता का विकास किया जाना चाहिए, जिससे वे मंद बुद्धि बालको के संवेगो को ध्यान में रखकर उनमें स्थिरता पैदा कर सके।

(5) अध्यापक में सहानुभूतिपूर्ण दृष्टिकोण विकसित

किया जाना चाहिए क्योंकि सम्पूर्ण शिक्षा की प्रभावात्मकता बालक की स्वयं की अन्त: प्रेरणा पर निर्भर करती है। अतः इनको मिलने वाले वातावरण व व्यवहार का सहानुभूति-पूर्ण, स्वस्थ, मनोरंजक एवं रुचिकर होना आवश्यक है। अन्यथा अपनी बहुमुखी ऋृणात्मक क्षमता के कारण ये अपने आपको पृथक इकाई समझने लगते हैं तथा इनकी अवशोषित योग्यताएँ भी कुंठित हो जाती हैं और ये समाज पर भार बन जाते है।

(6) मन्दमना बालकों हेतु शिक्षकों को प्रशिक्षित करते समय उनमें सही निर्णय लेने की क्षमता का विकास किया जाना चाहिए। कब, कहाँ, किस प्रकार का कदम उठाना है इसकी सही जानकारी अध्यापक को होनी चाहिए। गलत निर्णय होने पर परिणाम गलत हो सकते है, क्योंकि इन बालको में दूर तक सोचने की क्षमता नहीं होती है।

(7) प्रशिक्षण के समय अध्यापक को क्राफ्ट का पूरा ज्ञान कराया जाना चाहिए। इसके अभाव मे अध्यापक मंद बुद्धि बालकों के साथ समायोजन नही कर सकता, क्योंकि मंदितमना बालको को पढ़ाने की अपेक्षा किसी व्यवसाय या कौशल मे दक्ष बनाने पर बल दिया जाता है। अत· शिक्षको का विभिन्न व्यवसायों एवं कौशलो मे दक्ष होना जरूरी है।

(8) प्रशिक्षण के समय प्रशिक्षणार्थियो में आदर्श व्यवहार के गुणों का विकास किया जाना जरूरी है। यदि उनकी कथनी एवं करनी में भिन्नता होगी, तो निश्चित रूप से यह मन्द बुद्धि बालको के लिए उपयोगी नहीं होगा। क्योकि ये बालक अनुकरण द्वारा ही अधिक सीखते है। अतः शिक्षक के व्यवहार की वांछनीयता इन बालकों की शिक्षा में अत्यधिक महत्वपूर्ण है।

(9) प्रशिक्षण के समय प्रशिक्षणार्थी मे धीमी गति से पढ़ाने या सिखाने का गुण विकसित किया जाना चाहिए। इस बात का ज्ञान अध्यापक को सदैव होना चाहिए कि वह जिसे पढ़ा या सिखा रहा है, उसे उसकी गति के हिसाब से चलना है। इनके पाठ्यक्रम को पूरा करने हेतु अधिक समय की आवश्यकता पड़ती है। मंदमना बालक से जो कार्य कराया जाये वह बालक की मानसिक क्षमता के अनुकूल होना चाहिए।

(10) अध्यापको मे दृश्य-श्रव्य सामग्रियो के चयन एवं उचित प्रदर्शन की क्षमता का विकास किया जाना चाहिए, क्योकि इन बालकों को अमूर्त की अपेक्षा मूर्त एव सूक्ष्म की अपेक्षा स्थूल रूप से देखकर सीखने मे मदद मिलती है। दृश्य-श्रव्य सामग्री के माध्यम से पढ़ाये जाने पर विषय के प्रति प्रतिभाएँ स्पष्ट हो जाती हैं

(11) प्रशिक्षणार्थी को प्रशिक्षण के दौरान शिक्षण की विभिन्न विधियों एवं तकनीको से परिचित कराकर उनके प्रयोगों में दक्ष बनाया जाना चाहिए। तभी वह मंद बुद्धि बालकों को सिखाते या पढ़ाते समय आवश्यकता पड़ने पर उपयुक्त विधि एवं तकनीक का प्रयोग कर पायेगा।

(12) प्रशिक्षण के समय इस तरह से कार्यों की व्यवस्था होनी चाहिए कि प्रशिक्षणार्थी मे परिश्रम करने की क्षमता का विकास हो और परिश्रम करने मे उनकी रुचि विकसित हो जाये, क्योकि मंद बुद्धि बालकों को पढ़ाने हेतु कठोर परिश्रम की आवश्यकता होती है।

(13) मंदमना बालकों को पढ़ाने हेतु अध्यापक तैयार करते समय उन्हे चिकित्सा सम्बन्धी सामान्य

तथ्यो की जानकारी प्रदान की जानी चाहिए जिससे वे बालकों को चिकित्सा सम्बन्धी सामान्य तथ्यो की जानकारी दे सकें।

इस विश्लेषण से यह तथ्य उभर कर सामने आता है कि मंद बुद्धि के बालको को पढ़ाने हेतु अध्यापको का प्रशिक्षण सामान्य बालकों को पढ़ाने वाले अध्यापको के प्रशिक्षण से भिन्न होना चाहिए और उनमे उपरोक्त गुणों को विकसित किया जाना चाहिए।

संदर्भ

भार्गव, एम० एवं लवानिया, बी०, **विशिष्ट बालक**,आगरा· हर प्रसाद भार्गव, 1983

भटनागर, एस०, **शिक्षा मनोविज्ञान**,मेरठ. नेशनल पब्लिशिग हाऊस 1982-83

भट्टाचार्या, एस०, **न्यू पर्सपेक्टिवस् इन मेन्टल रिटार्डेशन**,न्यू देहली: स्टर्लिंग पब्लिशर्स प्रा० लि०, 1978

विश्वास, एम०, **मेन्टली रिटार्डेड एण्ड नार्मल चिल्ड्रन**,न्यू देहली: स्टर्लिंग पब्लिशर्स प्रा० लि०, 1980

चौधरी, डी० बी०, एण्ड देव, वी०, **बाल कल्याण की रूपरेखा**,पटना. बिहार हिन्दी ग्रन्थ अकादमी, 1973

चौहान, एस० एस०, **एडवान्सड एजूकेशनल साइकॉलोजी**, न्यू देहली. विकास पब्लिशिंग हाऊस प्रा० लि०, 1978

कोलमैन, जे० सी०, **एब्नार्मल साइकॉलोजी एण्ड माडर्न लाइफ**, मुबई डी० बी० ट्रपोरेवला सन्स एण्ड कम्पनी, 1976

कौशिक, बी० एन०, **विकलांग शिक्षा सिन्धु**,जयपुर. राजस्थान हिन्दी ग्रन्थ अकादमी, 1977

भारत सरकार, **शिक्षा आयोग की रिपोर्ट (1964-66)**,शिक्षा मन्त्रालय, 1968

शिक्षकों का दार्शनिक अभिमुखीकरण और शैक्षिक निर्गत

डा० पी० डी० जुयाल

उपाचार्य शिक्षा
ब्लाक--II/2, प्राध्यापक निवास
अल्मोड़ा--263601

प्रत्येक देश की शिक्षा की आत्मा वहाँ की संस्कृति में निवास करती है। इसी आधार पर भारतीय शिक्षा का भी सम्यक रूप एवं सार तत्व यहाँ की संस्कृति में परिलक्षित होता है। संस्कृति को पीढ़ी दर पीढ़ी वहन करने का श्रेय शिक्षको को जाता है क्योकि वे विद्यालय, समाज और शिक्षा पद्धति की वास्तविक गत्यात्मक शक्ति है। इसी शक्ति के फलतः पाठ्यक्रम, पाठ्यक्रम सहगामी क्रियाएँ, निर्देशन कार्यक्रम, पाठ्यपुस्तके और वे संपूर्ण विचार जो शैक्षिक कार्यक्रम मे महत्वपूर्ण स्थान रखते है एक दूसरे से जुड़े हुए है। शिक्षक ही वह शक्ति है जो प्रत्यक्ष और अप्रत्यक्ष रूप से आने वाली सन्ततियों पर अपना प्रभाव डालती है तथा राष्ट्रीय एवं भौगोलिक सीमाओ को लांघकर मानव जाति को उन्नति के पथ की ओर निर्देशित करती है। इस निर्देशन मे अध्यापको का दार्शनिक अभिमुखीकरण मुख्य रूप से छात्रों की शैक्षिक उपलब्धि को प्रभावित करता है।

शिक्षा वैदिक काल से ही दार्शनिको की चेरी रही है और ये दार्शनिक गुरु या अध्यापक कहलाये जाते रहे हैं। इन्होंने शिक्षा के द्वारा मनुष्य को सदैव वैसा ही बनाने का प्रयास किया जैसा तत्कालीन दर्शन को मान्य रहा है। वैदिक और बौद्ध काल की शिक्षा का अन्तर इस बात का प्रमाण है। मुगलकालीन शिक्षा में राज्य का हस्तक्षेप अवश्य रहा, परन्तु उस समय में भी शिक्षा शासक के जीवन दर्शन पर आधारित थी। अंग्रेजी काल मे शिक्षा के स्वरूप को निर्धारण करने में अंग्रेजो ने अपना हित सामने रखा। उस समय की शिक्षा अंग्रेजों के अपने जीवन दर्शन की ओर झुकी हुई थी। आज हम स्वतत्र है, हमे विचार करने की स्वतंत्रता है और अभिव्यक्ति की भी, परन्तु मूल रूप से शिक्षा भारतीय दर्शन से जुड़ी हुई है। यह लगाव प्राचीन काल से ही चला आ रहा है। जिसके फलस्वरूप वेदान्त ने शिक्षक का कार्य, शिष्य को ब्रह्मज्ञान कराना बतलाया। शिक्षक को प्रारंभ से यही उपदेश देना है कि ''तत्त्वमसि'', अर्थात् तू ब्रह्म है। छात्रो का विद्याध्ययन तभी पूर्ण माना जाता है जब वह यह अनुभव करने लगता है कि ''अहं ब्रह्मास्मि'', मै ही ब्रह्म हूँ। इस ब्रह्मज्ञान की चर्चा जीवनमुक्त व्यक्ति ही कर सकता है, इसलिए शिक्षक को जीवन मुक्त होना चाहिए। व्यावहारिक ज्ञान देने वाले शिक्षक को भी जीवन मुक्त होना चाहिए। आज यदि शिक्षक जीवनमुक्त शिक्षक बन सके तो फिर समाज का पुनरुत्थान निश्चित है।

विल्सन, हैजिट, ल्यूईस (1973); मूर स्ट्रेन तथा वैरी (1976); डेनाल्ड, डेविड, मिलयन (1978); मोहम्मद रेजा (1979) और डैफोर्ड (1985) ने यर्थार्थवादी, प्रगतिवादी तथा प्रयोजनवादी दार्शनिक दृष्टिकोण रखने वाले शिक्षको

का विद्यालय के शैक्षिक निर्गत से गहरा सबंध पाया जबकि जैम्स (1973), टौवी (1975); निकसान गार्डन (1977), मोहम्मद अहमद (1978) और पावेल ब्रस (1979) ने अपने शोधो मे इस तथ्य की पुष्टि की कि यथार्थवादी, आदर्शवादी, अस्तित्ववादी तथा प्रकृतिवादी दार्शनिक दृष्टिकोण रखने वाले अध्यापको का विद्यालय के शैक्षिक निर्गत से किसी भी प्रकार का संबध नहीं है। क्रिकैन्डम (1973), स्कोफील्ड हिलोर (1980), अबू अहमद तथा अहमद (1981), हार्म्स (1982), वेकल (1984) और जौल्सटन (1985) के अनुसार शिक्षकों की दार्शनिक विचारधाराएँ चाहे वह किसी भी दर्शन से संबंधित हो, उनका तथा विद्यालय के शैक्षिक निर्गत का घनिष्ठ संबंध होता है तथा साथ ही उच्च दार्शनिक विचारधाराओं से शैक्षिक प्रगति अधिक होती है। कोविंगटोन (1974), हौल्कस, वाईन फिलिप (1975); स्टैपविलियम (1980), सिंगर हैरी, गरियम, टौर्नवाल (1985) ने और रावर्ट वरनौन (1985) ने शिक्षकों की दार्शनिक विचारधाराओं तथा शैक्षिक निर्गत का आपस मे कोई संबंध नही बतलाया और इस तथ्य की भी पुष्टि की कि ये विचारधाराएँ शिक्षा तथा शिक्षा की प्रगति को प्रभावित नहीं करती है।

भारतीय परिप्रेक्ष मे शिक्षकों का दार्शनिक अभिमुखीकरण और शैक्षिक निर्गत के संदर्भ मे लगभग नगण्य शोध हुये हैं और अन्य देशो मे हुये संदर्भित शोध कार्य एक स्पष्ट रूपरेखा देने में सफल नहीं हो पाये। अतः प्रस्तुत अध्ययन इस न्यूनता की पूर्ति करने मे अध्येता का एक प्रयास है। संबंधित साहित्य के गहन मंथन के उपरान्त अध्येता ने निम्नलिखित परिकल्पनाएँ कल्पित की हैं।

1 शिक्षको को दार्शनिक अभिमुखीकरण की प्रवृत्ति का बोध है।
2. लिग के आधार पर दार्शनिक अभिमुखीकरण की प्रवृत्ति में सार्थक अन्तर नहीं है।
3. शिक्षको का दार्शनिक अभिमुखीकरण उनके शैक्षिक निर्गत को प्रभावित करता है।

अनुसंधान विधि

इस शोध में वर्णनात्मक अनुसंधान विधि का प्रयोग, अध्ययन अधीन अध्यापक समूह के सर्वेक्षण के उद्देश्य से किया गया है।

न्यादर्शन

कुमाऊँ मण्डल के अल्मोड़ा जनपद मे कुल 62 इन्टरमीडिएट कालेज हैं और इनकी सूची उप शिक्षा निदेशक, कुमाऊँ मण्डल से प्राप्त की गयी। शोधकर्ता ने सम्भाव्यता न्यादर्शन की गुच्छ न्यादर्शन विधि का प्रयोग किया है। लडको के पाँच और लड़कियो के पॉच इण्टरमीडिएट कालेजो का चयन यादृच्छिकी न्यादर्शन द्वारा किया गया और इन विद्यालयो के समस्त प्रवक्ताओ का चयन किया गया है।

शोध उपकरण

प्रस्तुत अध्ययन मे ''शिक्षको की दार्शनिक अभिमुखीकरण मापनी'' का प्रयोग किया गया है जिसका निर्माण अध्येता द्वारा ''मापक उत्पाद विधि'' द्वारा किया गया है। इस मापनी मे कुल 52 पद हैं जिनमे 7 पद सामान्य दर्शन से, 7 पद आदर्शवादी दर्शन से, 9 प्रकृतिवादी, 13 यथार्थवादी और 16 प्रयोजनवाद दर्शन से संबंधित कथन हैं। मापनी की विश्वसनीयता अर्ध विच्छेदन विधि द्वारा ज्ञात की गयी और यह .85 पायी गयी। कथनो का चयन योग्य, अनुभवी एवं निपुण व्यक्तियो द्वारा किया गया जो कि व्यक्तियों के निर्णय की वैधता

स्तर को तथा कथनो की विश्लेषण विधि, वस्तु वैधता को सूचित करती है। मापनी में सहमत, असहमत, दो विकल्प थे।

शैक्षिक निर्गत से तात्पर्य इन्टर कक्षाओ के माध्यमिक शिक्षा परिषद् उ०प्र० इलाहाबाद के 1985 के परीक्षा परिणामो से है। प्रत्येक प्रवक्ता का वर्ष 1985 मे शैक्षिक निर्गत विद्यालय के अभिलेखो से प्राप्त किया गया।

प्रदत्तों का विश्लेषण, व्याख्या और निष्कर्ष

प्रथम उपकल्पना के परीक्षण हेतु शिक्षको की दार्शनिक अभिमुखीकरण मापनी में भिन्न-भिन्न दर्शनों से संबंधित पदो में अध्यापकों की सहमति की आवृत्ति ज्ञात की गई, और $\times^2$ वर्ग परीक्षण द्वारा शिक्षकों की दार्शनिक अभिमुखीकरण प्रवृत्ति का अध्ययन किया गया। तालिका 1 मे आंकड़ो का विश्लेषण अंकित है।

उपरोक्त सारणी से स्पष्ट होता है कि 88 5% अध्यापक सामान्य दर्शन का ज्ञान रखते हैं और 11 5% अध्यापक सामान्य दर्शन से असहमत हैं। इसी क्रम में 91 20% अध्यापक आदर्शवादी दर्शन से, 80.18% प्रकृतिवादी, 85.26% यथार्थवादी और 83.12% अध्यापक प्रयोजनवादी दर्शन से सहमत है। काई वर्ग का मान उपरोक्त मे सार्थक पाया गया, इससे इस बात की पुष्टि होती है कि अध्यापको मे दार्शनिक अभिमुखीकरण की प्रकृति है। अत. परिकल्पना 1 स्वीकृत की जाती है।

उपरोक्त परिणामो से ऐसा प्रतीत होता है कि अधिकांशतः किसी न किसी दर्शन का बोध.अध्यापको को है। यह स्वाभाविक भी है क्योंकि सामान्यत. शिक्षक चाहते है कि दर्शन का शिक्षा मे अपना स्थान है और दर्शन के बिना शिक्षा अधूरी है। उपरोक्त तालिका का अवलोकन करने पर यह स्पष्ट होता है कि आदर्शवादी दर्शन में सर्वाधिक अध्यापको ने सहमति व्यक्त की है। ऐसा इसलिए प्रतीत होता है कि आदर्शवादी दर्शन मे शिक्षक का सर्वोच्च स्थान रहा है, और भारतीय संस्कृति मे शिक्षक सर्वोपरि माना जाता है।

तालिका 2 मे उपकल्पना 2 के परीक्षण से

तालिका 1

शिक्षकों के दार्शनिक अभिमुखीकरण की प्रकृति

उपमापक	सहमत	%	असहमत	%	योग	सार्थकता स्तर 05 $\times^2$
सामान्य	338	88.5	82	11.5	420	22 09
आदर्शवाद	383	91.20	37	8.8	420	सार्थक
प्रकृतिवाद	433	80.18	107	19.8	540	
यथार्थवाद	665	85.26	115	14.74	780	
प्रयोजनवाद	798	83.12	162	16.88	960	
योग	2617		503		3120	

तालिका 2

लिंग के अनुसार शिक्षकों की दार्शनिक अभिमुखीकरण की प्रकृति

लिग	सहमत	%	असहमत	%	योग	सार्थकता स्तर .05 x^2
पुरुष शिक्षक	1301	83.40	259	16.60	1560	1.61
महिला शिक्षक	1326	85	234	15	1560	असार्थक
योग	2627		493		3120	

संदर्भित आंकड़ों का विश्लेषण प्रस्तुत किया गया है।

काई वर्ग का मान उपरोक्त सारणी में असार्थक पाया गया, इससे स्पष्ट है कि महिला शिक्षकों में दार्शनिक अभिमुखीकरण पुरुष शिक्षकों की अपेक्षा अधिक नहीं है। अतः उपकल्पना 2 स्वीकृत की जाती है।

यह परिणाम स्वयं मे अपना महत्व रखता है, क्योंकि प्राचीनकाल से अब तक महिला दार्शनिको की संख्या लगभग नगण्य है परन्तु उपरोक्त परिणाम के आधार पर हम यह कह सकते है कि आज भी महिला अध्यापको का दार्शनिक अभिमुखीकरण पुरुष अध्यापको के समान है। वस्तुतः भारतीय नारी का अपने आप मे एक दार्शनिक स्वरूप है। परपराओं और संस्कारो को आज जीवित रखने तथा भावी पीढ़ी तक पहुॅचाने मे नारी पुरुषों की अपेक्षा पीछे नहीं है।

तालिका 3 में शिक्षकों का दार्शनिक अभीमुखीकरण और उनके शैक्षिक निर्गत का विश्लेषण कर परिकल्पना 3 का परीक्षण किया गया है। उक्त परिकल्पना का परीक्षण करने के लिये अध्येता ने शिक्षको के ''दार्शनिक अभिमुखीकरण मापनी'' में प्राप्त अंकों के आधार पर दो समूहो में विभाजित किया है। विभाजन का आधार अध्यापको द्वारा प्राप्त अंकों का मध्यमान है। इन अध्यापको का शैक्षिक निर्गत उनका बोर्ड की परीक्षा मे वार्षिक परीक्षाफल है। उन अध्यापकों को जिनका परीक्षाफल 60% या इसके ऊपर था उच्च शैक्षिक निर्गत वाली क्षेणी में, जिनका 40% से नीचे था उनको निम्न शैक्षिक निर्गत की श्रेणी मे रखा गया, प्रदत्तो का विवरण तालिका 3 मे दिया गया है।

तालिका 3

शिक्षकों का दार्शनिक अभिमुखीकरण और शैक्षिक निर्गत

शैक्षिक निर्गत दार्शनिक अभिमुखीकरण	उच्च शैक्षिक निर्गत	निम्न शैक्षिक निर्गत	सार्थकता स्तर .05 x^2
मध्यांक से ऊपर	14	4	16.78
मध्याक के नीचे	13	9	सार्थक

तालिका 3 से स्पष्ट होता है कि अध्यापकों के दार्शनिक अभिमुखीकरण और शैक्षिक निर्गत मे घनिष्ठ संवंध है। अध्यापको का उच्च दार्शनिक अभिमुखीकरण उनके शैक्षिक निर्गत को धनात्मक रूप से प्रभावित करता है। यह परिणाम डेविड तथा हीट (1981), अबू अहमद (1981), हामर्स (1982); वैकरस (1984); जौन्सटन (1985) और डैफोर्ड (1985) के विचारो की पुष्टि करता है।

संदर्भ

बुच, एम॰ बी॰ (1974), **ए सर्वे आफ रिसर्च इन एजूकेशन**, बडौदा, प्रथम संस्करण।

बुच, एम॰ बी॰ (1971), **ए सेकेन्ड सर्वे आफ रिसर्च इन एजूकेशन**।

कुक, सी॰ एफ॰ (1980), **द रिलेशनशिप ऑफ परसनैल्टी फैक्टर्स एण्ड डीवलपमैन्ट टास्क अचीवमेंन्ट इन कालेज स्टूडेन्ट्स**, यूनिवर्सिटी ऑफ ज्यारजिया।

गैर, ए॰ और स्मिथ (1984), **द फिलासाफिकल फौन्डेशन आफ ह्यूमैनिस्टिक साइकालोजी**, मुरडाक युनिवर्सिटी।

विलियम, डब्ल्यू (1974), **डिसरटेशन एब्सट्रैक्ट इन्टरनेशनल**।

न्याय दर्शन में निहित ज्ञान के साधन

डा० सुमन रायजादा

प्रवक्ता, शिक्षा सकाय
दयालबाग शिक्षण सस्थान
दयालबाग, आगरा

भारतीय संस्कृति मे मानव जीवन के चार उद्देश्य माने गये है–धर्म, अर्थ, काम और मोक्ष। इनमे मोक्ष मानव जीवन का सर्वोच्च लक्ष्य है जिसकी प्राप्ति के तीन मुख्य साधन है–ज्ञान, भक्नि और कर्म। ज्ञान मुक्ति का अत्यन्त महत्वपूर्ण साधन है क्योकि यह भक्ति और कर्म दोनों का आधार हैं। भारतीय दर्शनो मे न्याय दर्शन ही ऐसा प्रमुख दर्शन है जो ज्ञान के साधनो का तार्किक रूप प्रस्तुत करता है और अन्य दर्शनो की अपेक्षा पूर्णता के साथ तर्क विषय का प्रतिपादन करता है।

न्याय सूत्र के प्रणेता अक्षपाद गौतम यह मानते हैं कि ज्ञान के द्वारा ही स्वरूपो का बोध होता है और जीव आत्मा का विशेष गुण है। ज्ञान की प्राप्ति के लिए ज्ञाता एवं ज्ञेय की आवश्यकता होती है। ज्ञान का आधार विषय होता है। जिस प्रकार आलोक घर-पटादि को प्रकाशित करता है, उसी प्रकार ज्ञान भी अपने विषय को आलोकित करता है। यह ज्ञान दो प्रकार का होता है–यथार्थ और अयथार्थ। यथार्थ ज्ञान को ही प्रमा कहते है।[1] प्रमा ज्ञान के लिए चार प्रकार की सामग्री अपेक्षित है।

प्रमाता	प्रमेय	प्रमिति	प्रमाण

जो जानने वाला है वही प्रमाता है, जिस वस्तु का ज्ञान प्राप्त करना है वह प्रमेय है, प्रमिति (ज्ञेय) को ज्ञान कहते हैं और ज्ञान प्राप्ति के साधन को प्रमाण कहते है[2]।

न्याय दर्शन मे प्रमाणो की सत्ता को सर्वोपरि माना गया है। न्याय सूत्र मे चार प्रमाण बताए गये हैं–प्रत्यक्ष, अनुमान, उपमान और शब्द[3]।

प्रत्यक्ष प्रमाण

प्रत्यक्ष को परिभाषित करने मे प्रमुख तीन बातें आती है–इन्द्रिय, पदार्थ और सन्निकर्ष। प्रत्यक्ष ज्ञान के लिए ज्ञानेन्द्रियो की आवश्यकता होती है। ज्ञानेन्द्रियां पॉच है· चक्षु, रसना, श्राव, त्वक और श्रोत और उनके पॉच विषय है–रूप, रस, गन्ध, स्पर्श और शब्द। इसके अतिरिक्त, मन को भी इन्द्रिय कहा गया है। मन से जो प्रत्यक्ष होता है, वह मनस प्रत्यक्ष कहलाता है।

जब किसी इन्द्रिय का पदार्थ के साथ सम्बन्ध होता है तभी प्रत्यक्ष ज्ञान की प्राप्ति होती है। **न्याय वैशेषिक दर्शन** में सात पदार्थ बताये गये है--द्रव्य, गुण, कर्म, सामान्य, विशेष, समवाय और अभाव। प्रत्यक्ष ज्ञान के लिए यह भी आवश्यक है कि इन्द्रिय और पदार्थ के साथ-साथ मन और आत्मा का भी सन्निकर्ष हो[4]। आत्मा और मन के संयोग का अभाव

1 यदर्थ विज्ञान सा प्रमा। **न्याय भाष्य**, वात्स्यायन
2. प्रमाता येनार्थ प्रतिणेतितत् प्रमाणम्। **न्याय भाष्य** 1 1.1, वात्स्यायन
3 प्रत्यक्षानुमानोपमान शब्दा· प्रमाणानि। **न्याय सूत्र** 1.1.3, गौतम
4. नात्ममनसो सन्निकर्षाभावे प्रत्यक्षोत्पत्ति.। **न्याय सूत्र** 2.1 21, गौतम

होने से प्रत्यक्ष ज्ञान की उत्पत्ति संभव नही।

न्याय दर्शन मे प्रत्यक्ष के दो भेद बताए गये है

निर्विकल्प | सविकल्प

महर्षि गौतम ने प्रत्यक्ष की परिभाषा मे प्रत्यक्ष को अव्यपदेश्य एव व्यवसायात्मक कहा है। उनका अव्यपदेश्य पद निर्विकल्पक और व्यवसायात्मक पद सविकल्पक का बोधक है। नाम, जाति, गुण आदि की योजना से रहित वस्तु मात्र का ग्रहण करने वाला ज्ञान निर्विकल्पक प्रत्यक्ष कहलाता है। नाम, गुण, कार्य, आदि विशेषताओ से युक्त ज्ञान को सविकल्पक ज्ञान कहते है।

अनुमान प्रमाण

अनुमान परोक्ष ज्ञान है—अनु का अर्थ है पश्चात् और मान का अर्थ है ज्ञान। अर्थात एक ज्ञान के श्चात् होने वाला ज्ञान अनुमान कहलाता है।

अनुमान का आधार व्याप्ति है। साहचर्य नियम को व्याप्ति कहते है ''यत्र-यत्र धूमस्तत्र तत्र वह्निरिति साहचर्य नियमो व्याप्ति''। अर्थात जहॉ-जहॉ धुऑ रहता है वहॉ-वहॉ आग रहती है इस साहचर्य नियम को व्याप्ति कहते है।

व्याप्ति ज्ञान के लिए उपाधि का होना भी आवश्यक है। उपाधि का अर्थ है ''साध्य व्यापकत्वे सति साधनाव्यापकत्वमुपाधि''। अर्थात जो साध्य में व्यापक हो किन्तु साधन मे व्यापक न हो उसे उपाधि कहते है जैसे धुऍ के साथ अग्नि सब जगह पाई जाती है किन्तु अग्नि के साथ सब जगह धुऑ नही मिलता।

न्याय सूत्र के अनुसार अनुमान के तीन भेद हैं—''अथवत्पूर्वक त्रिविधमनुमानम्-पूर्णवत् शेखवत् सामान्यतोदृष्टच'' (**न्याय सूत्र** 1 1.5) अर्थात लक्षण के द्वारा पदार्थ का जो ज्ञान होता है वह अनुमान है और वह अनुमान (पूर्णवत्) कारण से कार्य का तथा (शेखवत्) कार्य से कारण का प्रयोजन होने से सामान्यतोदृष्ट अनुमान कहा गया है। यह अनुमान (त्रिविधम्) तीन प्रकार का है—

1. पूर्ववत्
2. शेषवत्
3 सामान्यतोदृष्ट

पूर्व अनुभव के आधार पर अनुमान करना पूर्ववत् अनुमान कहलाता है, जैसे आकाश मे उमडते हुए काले-काले बादलो को देखकर अनुमान करते है कि वर्षा होगी। यहॉ कारण (बादल) से कार्य (वर्षा) का अनुमान होता है।

जब.कार्य से कारण का अनुमान किया जाता है तो उसे शेषवत् कहते हैं, जैसे साधारण जल प्रवाह के विपरीत यदि नदी का पानी बहुत बढ जाता है तो नदी के ऐसे प्रवाह से ऊपरी (पहाडी) भागों मे वृष्टि के होने का अनुमान होता है। नदी जल का वैसा प्रवाह कार्य तथा वृष्टि उसका कारण है।

जब दो वस्तुओं के सह-अस्तित्व के आधार पर एक से दूसरे का अनुमान किया जाता है, उसे सामान्यतोदृष्ट कहते है, जैसे सामान्यत यह देखा जाता है कि जिस पशु के सीग होते है उसके पूँछ भी होती है। यह सह-अस्तित्व सम्बन्ध है।

प्रकारान्तर से पुन ,अनुमान दो प्रकार का होता है—

स्वार्थानुमान | परार्थानुमान

अपने मन के सशय को दूर करने के लिए जो

अनुमान किया जाता है उसे स्वार्थानुमान कहते है।

जब दूसरे के संशय को दूर करने के लिए अनुमान किया जाता है तब उसे परार्थानुमान कहते है। अक्षपाद गौतम ने **न्याय सूत्र** मे दूसरों को सगझाने के लिए पंचावयव वाक्य का प्रयोग किया है, यथा– ''प्रतिज्ञाहेतूदाहरणोपनयनिगमनानयवयवाः''। (**न्याय सूत्र** 1.1 32)

अवयव

प्रतिज्ञा हेतु दृष्टान्त उपनय निगमन

सिद्ध किये जाने वाली वस्तु का निर्देश करना प्रतिज्ञा है। प्रतिज्ञा को सिद्ध करने के लिए जिस साधन का प्रयोग किया जाता है उसे हेतु कहते हैं। व्याप्ति के साथ-साथ तत्समान उदाहरण प्रस्तुत करना दृष्टान्त कहलाता है। व्याप्ति विशिष्ट हेतु का प्रतिपादन करने वाले वाक्याश को उपनय कहते है। उपमान के द्वारा प्रतिज्ञा वाक्य की जो सिद्धि होती है उसे निगमन कहते है–

महर्षि गौतम ने परार्थानुमान का प्रयोग इस प्रकार किया है–

प्रतिज्ञा	–	पर्वत अग्नि युक्त है।
हेतु	–	क्योकि वह धूम युक्त है।
दृष्टान्त	–	जो-जो धूमयुक्त है वह-वह अग्नि युक्त है जैसे–रसोई घर।
निगमन	–	इसलिए पर्वत भी अग्नि युक्त है।

इस प्रकार अवयवो से युक्त अनुमान को परार्थानुमान या पचावयव वाक्य कहते है।

उपमान प्रमाण

न्याय सूत्र के अनुसार उपमान वह प्रमाण है जिसके द्वारा एक प्रसिद्ध वस्तु के सादृश्य से किसी नई वस्तु का ज्ञान प्राप्त करते है जैसे एक व्यक्ति ने नीलगाय नही देखी है किन्तु कोई पुरुष उसे बताता है कि नीलगाय गाय के समान होती है। इसके बाद वह जगल में जाता है, वहॉ गाय के समान पशु को देखकर उसे उस व्यक्ति का कथन याद आ जाता है। तब उसे ज्ञान होता है कि यही नीलगाय है। इसे ही उपमान कहते है। उपमान मे तर्क के दो अवयव आते है–ज्ञेय पदार्थ का ज्ञान, सादृश्य का प्रत्यक्ष ज्ञान।

उपमान पदार्थ और उसके नाम मे जो सम्बन्ध है उसका ज्ञान कराता है।

शब्द प्रमाण

न्याय दर्शन के अनुसार चौथा प्रमाण शब्द है। महर्षि गौतम ने आप्त पुरुष के वचन को शब्द प्रमाण कहा है–''आप्तोपदेश. शब्द·'' (**न्याय सूत्र** 1 1 7)। आप्त पुरुष उन्हें कहते है जो सदाचारी, ज्ञानी, विज्ञान और मोक्ष प्राप्ति के लिए प्रयत्नशील हो।

शब्द प्रमाण के दो भेद हैं–दृष्टार्थ, अदृष्टार्थ।

ऐहलौकिक दृश्य वस्तुओ के सम्बन्ध मे आप्त पुरुष और शास्त्रों के वचन शब्द प्रमाण के अन्तर्गत आते है। अदृश्य ईश्वर, जीव, धर्म, अधर्म, स्वर्ग आदि पारलौकिक वस्तुओ के सम्बन्ध मे ऋषियो, मुनियो के जो वचन है वे अदृष्टार्थ शब्द प्रमाण के अन्तर्गत आते हैं। ''आप्तोपदेशमथ्र्यांच्छाब्दादर्थ-संप्रत्यय·'' (**न्याय सूत्र** 2.1.52)। आप्त पुरुषो के कथित या लिखित वाक्यो के अर्थ को सगझने मे

जिन वस्तुओं का ज्ञान होता है वह शब्द प्रमाण द्वारा ही होता है।

न्याय दर्शन के अनुसार वाक्यो को तीन वर्गो मे बांटा गया है– ''विध्यर्थवादानुवादवचन-विनियोगात्'' (**न्याय सूत्र** 2.1.62)। विधि वाक्य, अर्थवाद वाक्य और अनुवाद वाक्य, यह तीन भेद ब्राह्मण वाक्य के कहे गये है।

विधि वाक्य

''विधिर्विधायकः'' (**न्याय सूत्र** 2 1 63)। जिस वाक्य मे किसी कर्म के करने का उपदेश निहित हो उसे विधि वाक्य कहते है जैसे—यज्ञ करो।

अर्थवाद वाक्य

''स्तुतिनिन्दा परकृतिः पुराकल्प इत्यर्थवाद.'' (**न्याय सूत्र** 2.1 64)। स्तुति, निन्दा, परकृति (दूसरो के अच्छे व बुरे कर्मों के उदाहरण करना) अर्थवाद वाक्य के लक्षण है।

अनुवाद वाक्य

''विधिविहितस्यानुवचनमनुवादः'' (**न्याय सूत्र** 2 1.65)। विधि वाक्य के विधान का पुन· कहा जाना अनुवाद है।

लोक व्यवहार मे भी तीन प्रकार के वाक्य प्रयुक्त होते हैं, जैसे कोई स्वामी अपने रसोइये को आदेश दे कि दूध गर्म करो इसे विधि वाक्य कहेगे। यदि कोई उपदेश दे कि भोजन के पचने से स्वास्थ्य ठीक रहता है इसे अर्थवाद वाक्य कहेगे और स्वामी अपने नौकर को आदेश दे कि जल लाओ शीघ्र जल लाओ। इस वाक्य को अनुवाद वाक्य कहेंगे।

अस्तु शब्द प्रमाण ज्ञान के प्रमुख स्रोतो मे आता है। हम ऐसी अनेक वस्तुओं के अस्तित्व को जिन्हे हमने स्वयं नही देखा, जिनके विषय मे विचार भी नहीं किया, अन्य पुरुषो के प्रामाणिक कथन के आधार पर स्वीकार कर लेते हैं। हमें प्रचलित साक्ष्य, ऐतिहासिक परम्परा तथा धर्मशास्त्रों की दिव्यवाणी के आधार पर बहुत कुछ ज्ञान प्राप्त होता है।

प्रमाणो के द्वारा उत्पन्न ज्ञान स्वत. प्रमाण है या परत· इस विषय का विवेचन प्रमाणवाद के नाम से किया जाता है। प्रमाणवाद भारतीय दर्शनो का विवेच्य विषय रहा है किन्तु न्याय दर्शन में इस पर विशेष रूप से विचार किया गया है। न्याय दर्शन में प्रामाण्य और अप्रामाण्य दोनो परत होते है।

प्रामाण्य ज्ञान मे ज्ञान ग्राहक सामग्री की अपेक्षा करना स्वत· प्रमाण और ज्ञान ग्राहक सामग्री से भिन्न पदार्थ की अपेक्षा रखना परत. प्रमाण है। ज्ञान को ग्रहण करने वाला साधन ज्ञान ग्राहक सामग्री के नाम से अभिहित किया जाता है। न्याय शास्त्र में ज्ञान ग्राहक सामग्री अनुव्यवसाय और प्रामाण्य ग्राहक सामग्री अनुमान है। अत· महर्षि गौतम प्रामाण्य को परतः मानते हैं।

नैयायिक ''घट'' और ''अयंघट.'' ज्ञान के विषय-विषयी भाव सम्बन्ध को स्वाभाविक मानते है। यदि अयंघटः इस ज्ञान से घट में ज्ञातता की उत्पत्ति होती है[5], तो इससे स्पष्ट है कि ज्ञाता धर्म है और घट धर्मी। धर्म की उत्पत्ति धर्मी से होती है। अत·

5 न्याय सूत्र - 1 1 15 गौतम

ज्ञातता धर्म की उत्पत्ति के समय घट धर्मी का रहना आवश्यक है। यदि ज्ञान का विषय वर्तमान पदार्थ है तो उत्पत्ति हो जाती है।

यदि यथार्थ ज्ञान से उत्पन्न ज्ञातता ज्ञान और तद्गम प्रामाण्य दोनो का ग्रहण कराती है तो अयथार्थ ज्ञान से उत्पन्न ज्ञातता भी ज्ञान और तद्गत अप्रमाण्य का ग्रहण करती है। इस प्रकार जिस अर्थापत्ति से प्रामाण्य का ग्रहण होता है उसी अर्थापत्ति से अप्रामाण्य का भी ग्रहण होगा[6]।

अस्तु **न्याय दर्शन** स्वतः प्रमाण का खण्डन करके परतः प्रामाण्य को स्वीकार करता है। न्याय के अनुसार प्रामाण्य एवं अप्रामाण्य को ग्रहण करने वाली सामग्री है प्रवृत्ति साधक मूलक या प्रवृत्ति वैकल्प मूलक अनुमान।

ज्ञान दो प्रकार का होता है— अभ्यास दशापन्न ज्ञान, अनाभ्यास दशापन्न ज्ञान।

अभ्यास दशापन्न ज्ञान मे प्रामाण्य और अप्रामाण्य के निश्चय मे प्रवृत्ति साफल्य (सफलता) और प्रवृत्ति वैफल्य (विफलता) हेतु का कार्य करता है। अभ्यास दशापन्न ज्ञान में अनुव्यवसाय के पश्चात् ज्ञाता की प्रवृत्ति प्रमुख रहती है। अतः वहाँ प्रवृत्ति की सफलता या विफलता प्रामाण्य या अप्रामाण्य में हेतु का कार्य करता है किन्तु अनाभ्यास दशापन्न में तो अनुव्यवसाय के बाद ज्ञाता की प्रवृत्ति ही नहीं रहती है जिससे प्रवृत्ति मे सफलता या विफलता हेतु का कार्य नही करता। ''प्रमेयता च तुलाप्राणाण्यवत्'' (**न्याय सूत्र** 2.1.16) अर्थात तराजू के प्रमाणित होने के समान एक ही वस्तु मे प्रमाण और प्रमेय (जिसे जाना जाए अर्थात ज्ञेय) का व्यवहार करना चाहिए। अस्तु इससे यह सिद्ध होता है कि जो वस्तु ज्ञान का कारण होगी वही प्रमाण कही जायेगी और ज्ञान का विषय होने पर उस वस्तु को प्रमेय कहेगे। इस प्रकार जैसा प्रसंग हो, वहाँ वैसा ही समझना चाहिए।

---

6. **न्याय सूत्र** - 5.1.21, गौतम

ग्रामीण एवं शहरी छात्रों के शैक्षिक संतोष का तुलनात्मक अध्ययन

डा॰ एस॰ पी॰ गुप्ता
प्रवक्ता
अलका गुप्ता
अनुसंधानकर्त्ता
शिक्षा विभाग, इलाहाबाद विश्वविद्यालय
इलाहाबाद

वातावरण से उचित समायोजन के लिए व्यक्ति मे संतोष का होना परम आवश्यक है। जिस कार्य को व्यक्ति कर रहा है, अगर वह उससे संतुष्ट नहीं है तो उसमें उस कार्य के प्रति अरुचि उत्पन्न हो जाती है। लेकिन अगर वह उससे संतुष्ट है तो उसे आंतरिक मनोबल प्राप्त होता है तथा वह उस कार्य को दुगुने उत्साह से शीघ्रातिशीघ्र पूरा करके अभीष्ट लक्ष्य प्राप्त करने का प्रयास करता है। यह बात न सिर्फ साधारण जीवन में अपितु छात्र जीवन में भी सत्य है। प्राय: देखने मे आता है कि जो छात्र अपने शैक्षिक कार्यक्रमो तथा सम्बंधित बातो जैसे पाठ्यक्रम, साथी छात्र, शिक्षकगण, स्कूल वातावरण, शिक्षण विधि, स्कूल प्रशासन तथा पुस्तकालय सुविधा आदि से सतुष्ट रहते है, वे अपने शैक्षिक वातावरण से उचित समायोजन कर लेते हैं एवं उच्च शैक्षिक उपलब्धि प्राप्त करने में समर्थ होते है। संतुष्ट छात्र आंतरिक प्रेरणा का अनुभव करते है, फलस्वरूप उच्चतम उपलब्धि प्राप्त करने के लिए प्रयत्नशील रहते है। इसके विपरीत जो छात्र अपने शैक्षिक कार्यक्रमो तथा सम्बंधित घटको से सतुष्ट नहीं रहते, उनमें अपने अध्ययन के प्रति अरुचि उत्पन्न हो जाती है। ऐसे छात्र मानसिक तनाव से पीड़ित रहते हैं तथा जिन बातो से वे असंतुष्ट रहते हैं, उन्हीं के विषय मे सोचते रहने के फलस्वरूप कुंठाग्रस्त हो जाते हैं। वे अध्ययन की ओर पूर्ण ध्यान नही दे पाते, परिणामत. वे असफल एव निम्न शैक्षिक उपलब्धि की समस्या मे वृद्धि करते हैं। उपर्युक्त विवरण से यह स्पष्ट है कि छात्रों मे सतोष का होना परमावश्यक है। प्राचीन भारतीय दर्शन मे संतोष प्राप्ति को व्यक्ति की सबसे बड़ी पूँजी के रूप में स्वीकार किया जाता था तथा संतोष प्राप्ति पर अत्याधिक बल दिया जाता था।

वर्तमान समय में शिक्षकों, अभिभावको व प्रशासको आदि ने भी यह अनुभव किया है कि छात्र-संतोष एक ऐसा महत्वपूर्ण तथ्य है जो शिक्षण-अधिगम प्रक्रिया को प्रभावित करता है। यह सिद्ध हो गया है कि छात्र-संतोष का सीधा सम्बंध उनकी शैक्षिक उपलब्धि से है। शिक्षा के असफल अथवा निम्न स्तरीय शैक्षिक उपलब्धि वाले छात्रों की समस्या एक गम्भीर समस्या है। इसलिए, अध्यापक, प्रशासक आदि छात्रों के शैक्षिक उपलब्धि के स्तर को बढ़ाने के लिए विशेष रूप से प्रयत्नशील रहते है। इस दृष्टि से छात्र-संतोष का महत्व और भी बढ़ जाता है। वास्तव मे छात्र-संतोष, मनोवैज्ञानिक तथा शैक्षिक, दोनों ही दृष्टियो से अत्यत महत्वपूर्ण है। अत: छात्र-संतोष से सम्बंधित कारकों का अध्ययन करना अत्यंत आवश्यक प्रतीत होता है। प्रस्तुत अध्ययन मे शहरी व ग्रामीण क्षेत्रों में स्थित महाविद्यालयो के छात्रो के शैक्षिक संतोष का एक तुलनात्मक अध्ययन किया गया है।

उद्देश्य

प्रस्तुत अध्ययन का मुख्य उद्देश्य ग्रामीण एवं शहरी छात्रो के सतोष की तुलना करना है।

उपकल्पना

प्रस्तुत अध्ययन में निम्न उपकल्पना की रचना एव परीक्षण किया गया है–

'शहरी छात्र ग्रामीण छात्रों की अपेक्षा अपने शैक्षिक वातावरण से अधिक संतुष्ट रहते हैं'।

प्रतिदर्श

प्रस्तुत अध्ययन के लिए स्नातक शिक्षा प्राप्त करने वाले छात्रो को सम्मिलित किया गया है। प्रतिदर्श के चयन के लिए यादृच्छिक चयन विधि का प्रयोग करके 200 छात्र छांटे गए, जिनमे 100 शहरी व 100 ग्रामीण छात्र थे। लेकिन 95 शहरी व 90 ग्रामीण छात्रों ने ही आवश्यक समंक प्रदान किए। अतः ग्रामीण व शहरी छात्रों की संख्या बराबर करने के लिए यादृच्छिक चयन विधि का प्रयोग करके 95 शहरी छात्रो मे से 90 छात्र छांट लिए गए। अतः प्रस्तुत अध्ययन का सांख्यिकीय प्रतिदर्श 90 शहरी व 90 ग्रामीण छात्रो से मिलकर बना है तथा इन 180 छात्रो के द्वारा उपलब्ध कराए आकड़ो के आधार पर ही प्रस्तुत अध्ययन मे निष्कर्ष प्राप्त किए गए हैं।

समंक संकलन सामग्री

छात्र शैक्षिक संतोष का मापन करने के लिए अनुसधानाता द्वारा निर्मित व मानकीकृत ''छात्र शैक्षिक संतोष मापनी'' का प्रयोग किया गया है। यह पॉच बिन्दु मापनी है तथा छात्र संतोष की 9 विभाओ पर आधारित है। ये 9 विभाए है–(i) पाठ्यक्रम, (ii) भौतिक सुविधा, (iii) सहगामी क्रियाएँ, (iv) परीक्षा प्रणाली, (v) पुस्तकालय, (vi) अध्यापकगण, (vii) शिक्षण विधि, (viii) सहपाठी तथा (ix) प्रशासन। प्रत्येक विभा के लिए आठ-आठ प्रश्न हैं तथा इस प्रकार से कुल 72 प्रश्न हैं। इस मापनी में छात्रों से अपेक्षा की जाती है कि वे प्रश्नो के उत्तर प्रश्नों के आगे बने पॉच खानो में से किसी एक खाने मे सही (✓) का चिन्ह लगाकर व्यक्त करे। इस मापनी की विश्वसनीयता एव वैधता बहुत ही उच्च स्तर की पाई गई है।

विधि

क्योकि प्रस्तुत अध्ययन का उद्देश्य ग्रामीण एवं शहरी छात्रों के संतोष की तुलना करना था, इसलिए अनुसंधान की सर्वेक्षण विधि का प्रयोग किया गया। प्रतिदर्श मे चुने गए छात्रो से उनकी कक्षा मे सम्पर्क किया गया, छात्रों को अनुसंधान का उद्देश्य बताया गया तथा सही-सही सूचनाएं देने के लिए प्रेरित किया गया। उन्हें विश्वास दिलाया गया कि उनके द्वारा दी गई जानकारी पूर्णतः गोपनीय रखी जायेगी तथा उसका उनके परीक्षा परिणाम पर कोई प्रभाव नहीं पड़ेगा। छात्रो को ''छात्र शैक्षिक संतोष मापनी'' भरने के लिए दिया गया तथा उनसे कहा गया कि प्रत्येक प्रश्न को ध्यानपूर्वक पढ़िए व उसके बारे मे जो राय हो उसे उसके आगे बने खानों मे सही (✓) के चिह्न द्वारा व्यक्त कीजिए। इस प्रकार से ग्रामीण व शहरी छात्रों पर यह परीक्षण किया गया। तत्पश्चात छात्रों द्वारा दिए गए उत्तरो का अंकन किया गया तथा प्रत्येक छात्र के लिए छात्र संतोष की 9 विभाओ पर प्राप्तांक ज्ञात कर लिए गए। शहरी एवं ग्रामीण छात्रो द्वारा छात्र संतोष मापनी की विभिन्न विभाओ पर प्राप्त प्राप्तांको के मध्य छा

अलग-अलग ज्ञात किए गए तथा इन मध्यमानो के अंतर की सार्थकता टी-परीक्षण के द्वारा ज्ञात करके सार्थक हैं। इनमे से 4 टी-मान 01 स्तर पर तथा 2 टी-मान 05 स्तर पर सार्थक हैं।

सारणी
शहरी एवं ग्रामीण छात्रों के शैक्षिक संतोष की तुलना

क्रम संख्या	छात्र संतोष विभा	शहरी छात्र		ग्रामीण छात्र		अंतर	मानक त्रुटि	टी-मान	परिणाम
		मध्यमान	मानक विचलन	मध्यमान	मानक विचलन				
1.	पाठ्यक्रम	28.30	6 50	30 47	5.94	2.17	.93	2.33	.05
2.	भौतिक सुविधा	28.30	6.50	25.11	6 62	3.19	.98	3.26	.01
3	सहगामी क्रियाएं	31.57	5.85	28 26	7.24	3.31	98	3.38	.01
4	परीक्षा प्रणाली	24.43	5.25	23 92	4 93	0 51	.76	0 67	NS
5.	पुस्तकालय	28.51	8.17	23.98	8.68	4.53	1 26	3.59	.01
6.	अध्यापकगण	31.62	6.64	31 07	6.05	0.55	.95	0.58	NS
7.	शिक्षण विधि	31 21	4 68	29 72	6.57	1.49	85	1.75	NS
8.	सहपाठी	29 46	6.39	29 61	4 99	0 15	.85	0.18	NS
9.	प्रशासन	28 98	6.33	26 11	8.42	2 87	1 11	2 58	01
10	कुल	262.38	39.67	248 25.	50 92	14.13	6.80	2.08	05

ग्रामीण व शहरी छात्रों के शैक्षिक संतोष की तुलना की गई।

परिणाम

टी-परीक्षण से प्राप्त परिणाम सारणी मे प्रस्तुत किए गए हैं।

परिणामों की व्याख्या

सारणी के अवलोकन से स्पष्ट है कि शहरी व
फल छात्रो की तुलना के लिए ज्ञात किए गए कुल
न मे से 6 टी-मान सांख्यिकीय दृष्टि से

.01 स्तर पर सार्थक टी-मान भौतिक सुविधाओं, पाठ्य-सहगामी क्रियाओ, पुस्तकालय तथा प्रशासन से सम्बंधित है। अतः कहा जा सकता है कि इन चार कारको पर ग्रामीण व शहरी छात्रो के संतोष में अंतर सार्थकता के .01 स्तर पर सार्थक है। सारणी के अवलोकन से स्पष्ट है कि इन चारो विभाओ के लिए शहरी छात्रों का मध्यमान ग्रामीण छात्रों के मध्यमान से अधिक है। अतः निष्कर्ष निकाला जा सकता है कि शहरी छात्र, ग्रामीण छात्रों की अपेक्षा अपने कॉलिज मे उपलब्ध भौतिक सुविधाओं से, पाठ्यसहगामी क्रियाओं से, पुस्तकालय व्यवस्था से तथा प्रशासनिक नीतियो से अधिक संतुष्ट है। 05 स्तर पर सार्थक एक टी-मान पाठ्यक्रम से

सम्बंधित है। सारणी से स्पष्ट है कि इस विभा पर ग्रामीण छात्रो का मध्यमान शहरी छात्रो से अधिक है। अत इसका अर्थ है कि शहरी छात्रो की अपेक्षा ग्रामीण छात्र पाठ्यक्रम व्यवस्था से अधिक सतुष्ट हैं।

शहरी तथा ग्रामीण छात्रों की कुल शैक्षिक सतुष्टि की तुलना के लिए टी का मान .05 स्तर पर सार्थक है। अतः स्पष्ट है कि शहरी तथा ग्रामीण छात्रो की मध्यमान शैक्षिक संतुष्टि मे .05 स्तर पर सार्थक अतर है। सारणी से स्पष्ट है कि शहरी छात्रों की शैक्षिक संतुष्टि का मध्यमान ग्रामीण छात्रो की शैक्षिक संतुष्टि के मध्यमान से अधिक है। अतः कहा जा सकता है कि शहरी छात्र कुल मिलाकर ग्रामीण छात्रों से अधिक संतुष्ट है।

शेष चार टी-मान सांख्यिकीय दृष्टि से सार्थक नही है। ये चारो टी-मान परीक्षा प्रणाली, अध्यापकगण, शिक्षण विधि, तथा सहपाठी से सबंधित है। अत कहा जा सकता है कि परीक्षा प्रणाली, अध्यापकगण, शिक्षणविधियो, तथा सहपाठियों से संबंधित विभाओ के संदर्भ में शहरी व ग्रामीण छात्र लगभग समान संतुष्टि का अनुभव करते है।

उपरोक्त सांख्यिकीय परिणामो के आधार पर स्पष्ट है कि अध्ययन के प्रारम्भ मे निर्मित परिकल्पना आंशिक रूप से ही स्वीकार की जा सकती है

प्रस्तुत अध्ययन से प्राप्त परिणामो के आधार पर कहा जा सकता है कि शहरों मे स्थित महाविद्यालयों मे पढ़ने वाले छात्र कॉलिज की भौतिक सुविधाये, पाठ्यसहगामी क्रियाओ, पुस्तकालय व प्रशासन से अधिक सतुष्ट रहते है, जबकि गॉवो में स्थित कॉलिज के छात्र कॉलिज की पाठ्यक्रम व्यवस्था से अधिक संतुष्ट रहते है। यह निष्कर्ष तर्कसगत ही प्रतीत होता है। वर्तमान परिस्थितियो मे यह सर्वविदित है कि ग्रामीण क्षेत्रो मे स्थित कॉलिज मे आवश्यक भौतिक सुविधाओं, पाठ्यसहगामी क्रियाओं तथा अच्छे पुस्तकालयों का नितान्त अभाव रहता है, जबकि शहरो मे स्थित कॉलिज सुविधा सम्पन्न होते हैं। वे उत्तम पुस्तकालय से युक्त रहते है तथा उनमें पाठ्यसहगामी क्रियाओं का आयोजन किया जाता रहता है। ग्रामीण कॉलिजो में प्रशासनिक व्यवस्था भी अत्यंत कमजोर होती है तथा इनमे छात्रों के हितो पर ध्यान नही दिया जाता, जबकि शहरी कॉलिजों मे प्रशासन छात्रो के हितो का पूर्ण ध्यान रखता है। आवश्यक भौतिक सुविधाओं के अभाव, पाठ्यसहगामी क्रियाओं की कमी, अच्छे पुस्तकालय का न होना तथा प्रशासन का छात्रो के हितों को अनदेखा करना, कुछ ऐसे कारण है, जिनसे ग्रामीण कॉलिजों के छात्र असंतुष्ट रहते है। ग्रामीण छात्रो का पाठ्यक्रम व्यवस्था से अधिक संतुष्ट रहना यद्यपि पहली नजर मे अविश्वसनीय-सा लगता है, किन्तु यदि विचारपूर्ण ढंग से देखा जाए तो यह परिणाम भी तर्कयुक्त है। शहरो में स्थित कॉलिजो मे विभिन्न विषयो मे स्थान सीमित होते है, जबकि प्रवेश लेने के इच्छुक छात्र अधिक संख्या में होते हैं। जिसके कारण छात्रो को वांछित विषयो मे प्रवेश नही मिल पाता है। अनिच्छित विषयों मे प्रवेश मिलने के कारण छात्र असतुष्ट रहते है। इसके विपरीत ग्रामीण कॉलिजो में सामान्यतः सभी छात्रो को इच्छानुसार विषय मिल जाते हैं।

परीक्षा प्रणाली, अध्यापकगण, शिक्षण विधि, सहपाठियों से शहरी व ग्रामीण छात्रो का समान रूप से संतुष्ट रहना भी ठीक ही प्रतीत होता है। क्योकि परीक्षा लेने का कार्य विश्वविद्यालय का है, इसलिए परीक्षा प्रणाली शहरी व ग्रामीण कॉलिजों मे एक-सी ही होती है। अतः दोनों प्रकार के छात्रो में परीक्षा प्रणाली से समान संतोष है। अध्यापक की योग्यताए एवं चयन प्रक्रिया ग्रामीण व शहरी सभी कॉलिजो मे समान होने के कारण शहरी व ग्रामीण छात्र

अध्यापको के प्रति एक जैसा संतोष व्यक्त करते हैं। वर्तमान समय मे सभी कॉलिजों मे व्याख्यान विधि ही प्रचलित है तथा शहरी व ग्रामीण छात्रों की मूल प्रकृति भी लगभग एक जैसी होती है जिसके कारण शहरी व ग्रामीण छात्र शिक्षण विधि एवं अपने सहपाठियो से लगभग एक जैसे संतुष्ट रहते है।

प्रस्तुत अध्ययन के परिणाम अत्यंत महत्वपूर्ण प्रतीत होते है। शिक्षा के क्षेत्र मे इनका निहितार्थ स्पष्ट ही है। आवश्यकता इस बात की है कि ग्रामीण क्षेत्रो मे स्थित महाविद्यालयो मे अधिकाधिक सुविधाएं उपलब्ध कराई जानी चाहिएं जिससे इनमे अध्ययनरत छात्र शैक्षिक संतुष्टि का अनुभव कर सकें तथा अपने अध्ययन मे मनोयोग से जुट सकें।

दैनिक हिन्दोस्थान पत्र की शैक्षिक रिपोर्टिंग

डा० गिरीश चन्द्र शुक्ल
प्रवक्ता
प्राचीन भारतीय इतिहास संस्कृति एवं पुरातत्व विभाग, म०मो० स्नातकोत्तर महाविद्यालय कालाकांकर, प्रतापगढ़ (उ० प्र०)

कालाकांकर उत्तर प्रदेश का छोटा-सा गांव ही नही, बल्कि त्याग और बलिदान की कहानी का जीवन्त रूप है। राजनीतिक चेतना का सर्वप्रथम विकास बंगाल में हुआ, इसी कारण कलकत्ता मे सर्वप्रथम पत्रकारिता की पीठिका स्थापित हुई, किन्तु धीरे-धीरे राजनीतिक चेतना के विकास के कारण कलकत्ता से वाराणसी पत्रकारिता का केन्द्र बना। उसी समय यशस्वी नरेश राजा रामपाल सिह के प्रयास से कालाकांकर राजनीतिक और सामाजिक चेतना का पर्याय बना। उन्होने नवम्बर 1885 से **हिन्दोस्थान** हिन्दी दैनिक पत्र की शुरूआत की, यद्यपि इसके पूर्व **उदन्त मार्तण्ड** (1826) और **समाचार सुधावर्षण** (1854) आदि हिन्दी दैनिक पत्र प्रकाशित हो चुके थे किन्तु **हिन्दोस्थान** सर्वगुण युक्त दैनिक पत्र के रूप मे प्रकाशित हुआ। 1885 के पूर्व उन्होने लगभग 14 वर्ष इंग्लैण्ड मे रहकर भारतीयो में राष्ट्रीय भावना उत्पन्न करने के लिये ''नेशनल रिप्रेजेन्टेटिव कमेटी'' की स्थापना की थी और ''हिन्दोस्थान'' तथा ''इन्डियन यूनियन'' पत्रों के द्वारा भारतीयों में स्वाधीनता की चिगारी प्रदीप्त की थी। कालाकांकर मे उन्होने **हिन्दोस्थान** के माध्यम से राजनीतिक और सांस्कृतिक चेतना को जागृत करने के लिए पत्रकारिता रूपी जिस बीज का आरोपण किया, वह बीज वृक्ष बनकर लगभग सौ वर्षों तक भारतीय जनमानस को आन्दोलित करता रहा। पत्रकारिता के माध्यम से प्रारम्भ विचार और सघर्ष की यात्रा ने विराम नही लिया; **हिन्दोस्थान** के बाद कालाकाकर से **सम्राट दरिद्रनारायण**, **साप्ताहिक हिन्दुस्तान**, **कुमार**, **वानर**, **रसिक**, **पैसा**, **रूपाभ** और **राउण्ड टेबुल** (दिल्ली) पत्र प्रकाशित हुए। प्रस्तुत निबन्ध मे यहां पर मात्र **हिन्दोस्थान** (हिन्दुस्तान) की एज्युकेशनल रिपोर्टिंग के सम्बन्ध मे विवरण प्रस्तुत किया जा रहा है।

पत्र का स्वरूप

हिन्दोस्थान रायल शीट के दो पन्नो में निकलता था, जिसमें चार पृष्ठ हुआ करते थे। पत्र मे सबसे ऊपर शीर्षक अग्रेजी मे लिखा होता था, उसके नीचे हिन्दी में ''हिन्दोस्थान'' तथा उसके नीचे ''दैनिकपत्र'' छपा रहता था; इसी के बाये भाग में रजिस्टर्ड न० 34 भी अंकित रहता था। दैनिक पत्र के ठीक नीचे पत्र का आदर्श वाक्य ''सत्यश्रमाभ्या सकलार्थ सिद्धिः'', अर्थात सत्य और श्रम के द्वारा सम्पूर्ण अर्थ (उद्देश्यो) की सिद्धि (प्राप्ति) सम्भव है, लिखा रहता था।

पत्र के दोनों सिरों पर क्रमशः अंग्रेजी और हिन्दी में वाल्यूम नम्बर तथा भाग और अंक सख्या अंकित रहा करती थी। ऊपर नीचे दो पंक्तियों के मध्य प्रकाशन स्थान, दिन, दिनांक तथा सन् लिखा रहता था किन्तु 24 नवम्बर 1889 के अंक मे ''कालाकांकर रविवार 24 नवम्बर सन् 1889 ई०'' छपा है जिसमें रजिस्टर्ड संख्या भी अप्राप्य है, हिन्दी मे ''हिन्दोस्थान'' की लिखावट परवर्ती अंको की अपेक्षा अधिक कलात्मक है किन्तु 8 जुलाई 1898 ई० के अंक में आधुनिक समाचार पत्रो की भांति

विस्तृत विवरण प्राप्त होता है यथा—''कालाकांकर शुक्रवार श्रावण बदी 5 सम्वत 1955 ता० 8 जुलाई सन् 1898 ई०''।

हिन्दोस्थान मे ''हिन्दोस्थान नियम'' शीषर्क के अन्तर्गत हिन्दी और अंग्रेजी हिन्दोस्थान का मूल्य आदि भी नियमित रूप से प्रकाशित होता था। यथा ''हिन्दोस्थान, अंग्रेजी साप्ताहिक सहित का मूल्य प्रतिदिन का एक पैसा अर्थात 5 रु० साल है और डाक महसूल भी 5 रु० साल, सब मिलाकर 10 रु० साल''।

''हिन्दोस्थान दैनिक और साप्ताहिक अंग्रेजी पत्र लेने वालो से मूल्य डाक व्यय सहित अगौढ़ी 10 रु० लिया जायेगा। केवल हिन्दी का (रविवार का न होगा) डाक व्यय सहित अग्रिम मूल्य 8रु० 4 आना लिया जायेगा''।

सम्पादक मण्डल

अगस्त 1883 से जुलाई 1885 तक **हिन्दोस्थान** हिन्दी, अंग्रेजी व उर्दू मे इंग्लैण्ड में प्रकाशित होता रहा और 1 नवम्बर 1885 में हिन्दोस्थान कालाकांकर से हिन्दी दैनिक पत्र के रूप में प्रकाशित हुआ, उस समय राजा राम पाल सिंह ही हिन्दोस्थान का सम्पादन करते थे, प्रारम्भ की हिन्दोस्थान की प्रतियां कही भी सुलभ नही हैं। अत. निश्चित रूप से नही कहा जा सकता कि उन दिनों उनके सहयोगी सम्पादक के रूप मे कौन-कौन पत्रकार थे। सन् 1886 मे कलकत्ता मे कांग्रेस के दूसरे अधिवेशन मे राजा राम पाल सिंह भी भाग लेने हेतु गये थे। 28 दिसम्बर 86 को अधिवेशन में मालवीय जी ने श्री सुरेन्द्रनाथ बनर्जी के प्रस्ताव का समर्थन करते हुए अत्यन्त सारगर्भित भाषण दिया। राजा साहब पर मालवीय जी के अभिभाषण का गहरा प्रभाव पड़ा। उन्होने मालवीय जी को ''हिन्दोस्थान'' के सम्पादक के रूप में कार्य करने हेतु आमंत्रित किया। जुलाई 1887 में मालवीय जी ने 200 रु० प्रतिमाह वेतन पर कालाकांकर से हिन्दी पत्रकारिता का शुभारम्भ किया। उन दिनो 200 रु० देकर सम्पादक नियुक्त करना आसान काम नही था। 26 जनवरी 1902 में लखनऊ से प्रकाशित एडवोकेट समाचार पत्र की टिप्पणी से यह तथ्य और स्पष्ट हो जाता है। ''बहुत कम भारतीय समाचार पत्र ऐसे है जिनसे 100 रु० महीना इनके संपादक तथा प्रकाशक लाभ के रूप मे कमा पाते हैं। आमतौर पर भारतीय समाचार-पत्रो का अल्पशिक्षित सम्पादक 15 से 50 रु० तक का वेतन पाने वाला व्यक्ति होता है।''

हिन्दोस्थान पत्र मे मालवीय जी बड़े सौभाग्यशाली सम्पादको मे से थे क्योंकि उनके अतिरिक्त अन्य किसी को अपने नाम के पूर्व सम्पादक लिखने का सुयोग नही मिला। सम्पादक के स्थान पर राजा राम पाल सिंह का ही नाम प्रकाशित होता था।

प्रबुद्ध चिन्तक एवं पत्रकार के रूप मे मालवीय जी के अतिरिक्त हिन्दोस्थान के सम्पादक मण्डल मे उन दिनों के शीर्षत्य पत्रकार पं० अमृतलाल चक्रवर्ती, बाबूलाल बहादुर बी० ए०, बाबू शशिभूषण चटर्जी बी० ए०, पं० प्रताप नारायण मिश्र, बालमुकुन्द गुप्त, गोपालराम गहमरी, प० गुलाबचन्द्र चौबे, पं० शीतल उपाध्याय, राम प्रसाद सिंह तथा शिवनारायण सिंह सम्मिलित थे।

वस्तुतः ''हिन्दोस्थान'' के स्टाफ में उस समय अच्छे-अच्छे लोग एकत्र हो गये थे। वैसा जमाव आज तक किसी हिन्दी पत्र के स्टाफ में नहीं हुआ। कालाकांकर सदृश छोटे-से गांव में उन दिनो जब हिन्दी पत्रकारिता रेंगना शुरू कर रही थी, मालवीय जी, बालमुकुन्द गुप्त, पं० प्रताप नारायण, गोपाल राम गहमरी तथा अमृतलाल चक्रवर्ती जैसे विद्वान चिंतक पत्रकारो का हिन्दोस्थान के सम्पादक मण्डल मे सम्मिलित होना हिन्दी पत्रकारिता के लिए बडे ही

गौरव की बात थी, विशेषकर उन दिनो जब हिन्दी समाचार पत्रो के सम्पादक मण्डल में एक भी सहायक सम्पादक का रहना कठिन हो जाता था। राजा साहब आर्थिक हानि उठाते हुए 1885 से लेकर 28 फरवरी 1908 ई० तक (मृत्युपर्यन्त) निरन्तर इस पत्र को अपने दम से निकालते रहे, जबकि अन्य पत्र एक-दो वर्षो के बाद प्रायः बन्द हो गये। वे राष्ट्रप्रेम और हिन्दी भाषा के इतने अनुरागी थे कि ''हिन्दोस्थान'' के लिए चन्दा लेना भी समीचीन नही समझते थे।

रिपोर्टिंग विधा

हिन्दोस्थान में समाचारों की रिपोर्टिंग समय-समय पर भिन्न-भिन्न रूपो मे होती थी। 1885 से 1896 तक राजा साहब राष्ट्रीय कांग्रेस के अधिवेशनो मे भाग लेते रहे। इस कारण इस तिथि के मध्य समाचारो की रिपोर्टिंग मे ब्रितानी शासको की नीतियों के विरोध के समाचारों की बहुलता रहा करती थी। कम से कम 1889 ई० तक हिन्दोस्थान के मुखपृष्ठ पर ''सम्पादकीय टिप्पणी'' शीर्षक प्रकाशित होता था। जिसके अन्तर्गत विभिन्न विषयो पर सम्पादक की टिप्पणियॉ छपती थी, इस प्रकार शीर्षक के अन्तर्गत प्रकाशित होने वाले समाचार अधिकांशतया सूचना मात्र थे। 24 नवम्बर 1889 ई० के हिन्दोस्थान मे मद्रास के चुनाव और 18 वर्ष से कम आयु के लोगो के सिविल सर्विस मे प्रवेश पाने का समाचार प्रकाशित हुआ है, जिनमे किसी प्रकार का सम्पादकीय दृष्टिकोण नही दृष्टिगत होता, किन्तु कालान्तर मे रिपोर्टिंग की विधा मे परिवर्तन किया गया। 8 जुलाई 1898 ई० के अक मे मुखपृष्ठ पर ''सूचीपत्र'' शीर्षक प्रकाशित हुआ है जिसमे समाचारो को 9 शीर्षकों मे विभक्त किया गया है। जो कि इस प्रकार है

सूची पत्र

1 विविध समाचार
2 भारत वर्ष मे बूड़ा
3 सम्पादकीय टिप्पणियां
4 तडित समाचार
5 स्फुट समाचार
6 प्रेरित
7 सूचना
8 वाणिज्य समाचार
9 हिन्दोस्थान के नियम

उपर्युक्त सूचीपत्र से 1889 और 1898 की रिपोर्टिंग विधा के मध्य अन्तर स्पष्ट है। 1889 मे हिन्दोस्थान मे इस प्रकार का कोई सूचीपत्र प्रकाशित नही होता था, मुख्यपृष्ठ पर ''सम्पादकीय टिप्पणी'' शीर्षक छपता था, जो कि अशुद्ध था, 1898 के हिन्दोस्थान मे इसे शुद्ध करके सूचीपत्र के तीसरे क्रम में सम्मिलित किया गया है। प्रतीत होता है कि 1898 के बाद 28 फरवरी 1908 तक ''हिन्दोस्थान'' में रिपोर्टिंग की विधा में कोई अन्तर नही आया। प्रायः ये ही शीर्षक हर अक में छपते थे, अन्तर मात्र इतना ही था कि प्रत्येक अंक मे एक सामयिक लेख प्रकाशित किया जाता था जैसे भारतवर्ष में बूड़ा (8 जुलाई, 1898) दान के धन का उत्तम प्रबन्ध करने की आवश्यकता (12 जुलाई, 1906), देशी कम्पनियो द्वारा उद्योगो के स्थापित करने का प्रबन्ध (29 जनवरी, 1907) तथा कुष्टियो का पुनर्जीवन (18 नवम्बर, 1908ई०) आदि। 1898 के बाद के प्राप्त अंको में अन्य समाचार शीर्षक मे भी किंचित परिवर्तन किये गये। यथा 8 जुलाई 1898 के सूचीपत्र मे सम्मिलित 'प्रेरित' शीर्षक अन्य परवर्ती अंकों में नहीं मिलता और सम्पादकीय टिप्पणियां चतुर्थ क्रम में प्रकाशित

की जाने लगीं। 1906 और 1907 के अंकों में ''कृषि वृत्तांत'' शीर्षक सूचीपत्र में सम्मिलित है किन्तु 18 नवम्बर 1908 के अंक में अप्राप्य है।

बाल मुकुन्द जी का कालाकाकर से सम्बन्ध छूट गया था किन्तु कालाकांकर का नैसर्गिक आकर्षण और हिन्दोस्थान की सम्पादक मण्डली के साथ गुजरे दिन बरबस ही याद आ जाते हैं और वे हिन्दोस्थान की रिपोर्टिंग पर बिना कुछ कहे रुकते नही है, ''वह (हिन्दोस्थान) जो बात लिखता है, खूब सरल स्पष्ट रीति पर लिखता है, उसकी बहुत ही सीधी चाल है, व्यंग, कटूक्ति, कटाक्ष मानो वह जानता ही नहीं। आपस की छेड़-छाड से भी वह खूब बचता है, यदि कभी किसी से छिड भी जाती है, तो लिखने मे सभ्यता और गंम्भीरता का बड़ा ध्यान रखता है। किसी पत्र से यदि कोई खबर या लेख उद्धृत करता है तो उसका साफ नाम जाहिर करने मे कभी कंजूसी नही करता। उसके नाम को समूचा हजम करने अथवा इशारे बनाकर लिखने की उसे आदत नही। हिन्दी के अखबारो को ध्यान से देख जाओ, यह गुण पूर्ण रीति से केवल हिन्दोस्थान मे मिलेगा''[1]।

हिन्दोस्थान मे प्रायः रायटर (संवाद समिति) पायनियर, अमृतबाजार पत्रिका, इण्डियन डेलीटेलीग्राफ तथा मिरर आदि समाचार पत्रो द्वारा समाचार लेकर उद्धृत किये जाते थे। इसके अतिरिक्त अग्रेजी हिन्दोस्थान के भी कुछ समाचार हिन्दी हिन्दोस्थान मे छपते थे। मालवीय जी ने हिन्दोस्थान के माध्यम से हिन्दी पत्रकारिता को अमूल्य योगदान दिया है। उनकी मान्यता थी कि ''सम्पादक को प्रतिदिन के लिए विषय निश्चित कर लेना चाहिए। आप का मत था कि यदि सोमवार को साहित्य विषयक लेख लिखा जाये तो अगले दिन के लेख का विषय ग्राम संगठन होना चाहिए। बुधवार को शीरीरिक उन्नति सम्बन्धी लेख रहे तो गुरुवार के लेख का विषय शिक्षा सम्बन्धी हो। इसी प्रकार शेष दिन के लिए भी विषयों का चुनाव हो जाना चाहिए''[2]। मालवीय जी का विचार था कि पाठकों की अभिरुचि का ध्यान रखकर विषय का चयन करने पर पत्र की लोकप्रियता बढ़ेगी और वे जनमानस का सच्चा प्रतिनिधित्व कर सकेगे। इसी दृष्टिकोण से वे सरल और सुबोध शब्दो का प्रयोग किये जाने पर बल देते थे।

ससाधनो के अभाव के कारण हिन्दोस्थान में रिपोर्टिंग सम्बन्धी कुछ कमियां थी; उसका कारण यह भी था कि हिन्दोस्थान अश्लील विज्ञापनो तथा अलोकतांत्रिक समाचारों को छापकर लोकप्रियता अर्जित करने के लिए तनिक भी व्यग्र नहीं था। साथ ही हिन्दोस्थान की पत्रकारिता का उद्देश्य धनार्जन न होकर देशहित सर्वोपरि था, उसमे व्यावसायिकता का किन्चित भी समावेश न था और फिर कालाकांकर ऐसे छोटे-से गांव से निकलता था जहां आज भी आधुनिक संसाधनो का अभाव है। इसी कारण बालमुकुन्द गुप्त लिखते हैं कि ''दैनिक पत्रों के लिए जो सामान दरकार हैं, वह उसमें नही हैं, तार की खबरो को वह सिलसिले के साथ नही छापता। उसके ऐसे संवाददाता भी नहीं हैं, जो देश विदेश से उसे जरूरी खबरे भेजे। न वह ऐसे स्थान से निकलता है जहां कुछ स्थानीय खबरें हों, इन सब अभावो को यदि वह इच्छा करे तो पूरा कर सकता है''[3]।

---

1. **गुप्त निबंधावली**, पृ० 352
2. **हिन्दी पत्रकारिता : विविध आयाम** : सम्पादक डा० प्रताप वैदिक, पृ० 123
3. **गुप्त निबन्धावली**, पृ० 355

एक मिशन के रूप में

हिन्दोस्थान का कालाकांकर जैसे छोटे-से गांव से प्रकाशन एक मिशन था। उन दिनो गांव से हिन्दी समाचार पत्र का प्रकाशन साहसिक अभियान न होकर पागलपन भरा उन्माद था। राजा साहब चाहते तो प्रतापगढ़, इलाहाबाद एवं लखनऊ कहीं से इसका प्रकाशन कर सकते थे, क्योकि इन स्थलों पर उनके निजी भवन थे किन्तु उन्होंने गांव को ही हिन्दोस्थान के प्रकाशन हेतु उपयुक्त समझा, उन्हें कालाकांकर बहुत प्यारा था। उन्होने कालाकाकर में प्रूफरीडिंग, कम्पोजिंग तथा प्रेस चलाने वाले कर्मचारियों को प्रशिक्षित किया और स्वयं ''कम्पोजिंग'' पर एक पुस्तक लिख डाली। साथ ही संवाद समिति ''रायटर'' की सेवा लेने के लिए लगभग 50 मील तक तार बिछवा दिये। वस्तुतः उस समय ''हिन्दोस्थान पत्र का कोई आफिस न था, प्रेस में छापने के सिवा और किसी काम के लिए स्थान न था, वहां कभी-कभी प्रूफ देखने के लिए जाना पड़ता था, एडिटर लोग अपने रहने के स्थानों मे ही अलग-अलग लिखते रहते थे। पण्डित मदन मोहन जी अपनी कोठी के आगे एक उसारे मे बैठकर लिखते थे,--- आरम्भ में कुछ दिन राजा साहब की बारहदरी के ऊपर मकान मे लिखने का स्थान बनाया गया था।[4] ''हिन्दोस्थान की सम्पादक मण्डली के सदस्य इन दिनो के कालाकांकर का चित्र खीचते हुए लिखते हैं कि '' एक दैनिक पत्र के योग्य वह गाव किसी प्रकार नहीं है। यद्यपि राजा साहब ने वहां तार लगवा दिया है और भी बहुत से प्रबन्ध हैं तो भी उस बस्ती को क्या करें। पढ़े-लिखे वहां राजा साहब के कर्मचारियों के सिवा दस-पांच आदमी भी कठिनाई से मिलेंगे। वहां के निवासियो मे धनी और ऊंची जाति के लोग बहुत ही कम है। इस स्थान से दैनिक पत्र क्या साप्ताहिक पत्र भी चलना कठिन है।''[5]

बालमुकुन्द गुप्त के उपर्युक्त विवरण से स्पष्ट है कि उन दिनो कालाकांकर दैनिक क्या साप्ताहिक पत्र के भी उपयुक्त नहीं था किन्तु राजा साहब के अदम्य साहस, हिन्दी भाषा और देवनागरी लिपि के उत्कर्ष तथा राष्ट्रप्रेम की भावना के प्रति दांतो तले उंगली दबाना पड़ता है। हिन्दी प्रेमियो के लिए उन्होने ''हनुमत् प्रेस'' की स्थापना की थी जहां हिन्दोस्थान छपा करता था। साथ ही हिन्दी भाषा के प्रचार प्रसार हेतु अत्यन्त सस्ते दरों पर पुस्तकें आदि भी छपा करती थी, इस आशय का एक विज्ञापन भी हिन्दोस्थान में नियमित रूप से प्रकाशित होता था। 8 जुलाई 1898 के हिन्दोस्थान में प० गुरूदत्त सुकुल प्रबन्धकर्ता, हनुमत प्रेस, कालाकांकर की ओर से सूचना ''काम भेजिये और देखिये'' स्तम्भ के अन्तर्गत इस प्रकार विज्ञापन प्रकाशित किया गया है जो उनके निरतिशय हिन्दी प्रेम का बोध कराता है।

''अत्रभवान् सदा समर विजयी आनरेबिल राजा रामपाल सिंह जी मातृभाषा के जैसे प्रेमी हैं वह सर्वसाधारण से गुप्त नही है। श्रीमान ने हिन्दी के ग्रन्थकारो और पुस्तक विक्रेताओं के सुभीते के लिए निज यंत्रालय मे सुन्दर टाइप नागरी, अंग्रेजी और उर्दू के मंगवाकर सर्व लोगो के लाभार्थ अन्यत्र से अल्प मूल्य पर काम छापने की आज्ञा दी है।''

हिन्दोस्थान को छापने के लिए आधुनिक मशीनें न थीं। हैण्ड प्रेस से बड़ी कठिनाई और मेहनत के बाद पत्र की 500 प्रतियां निकल पाती थी। छपने के बाद उसी गंगा की उत्ताल तरंगो के थपेड़ों से संघर्ष

4 गुप्त निबन्धावली, पृ० 346

5. वही, पृ० 346

करना पड़ता था। नाव से गंगा पार कर कुबरी घाट पर उतारा जाता था जहां से लगभग 15 किमी० दूर घोड़ागाड़ी द्वारा सिराथू रेलवे स्टेशन पहुंचाया जाता था जहाँ से इलाहाबाद व कानपुर की ओर रेल द्वारा गन्तव्य स्थानों तक भेजा जाता था। इतनी विषम परिस्थितियो के बाद भी राजा साहब ने भारतेन्दु हरिश्चन्द्र की भांति हिन्दी के प्रचार-प्रसार व राष्ट्रीयता का बोध कराने के लिए दोनो हाथ धन को उलीचा और प्रतिवर्ष सहस्रों का घाटा सहकर हिन्दोस्थान का प्रकाशन किया। हिन्दोस्थान से धन अर्जित करने की लिप्सा उनके हृदय में तनिक भी न थी क्योंकि उनकी दृष्टि में हिन्दी पत्रकारिता एक मिशन के रूप में थी, प्रोफेशन के रूप में नहीं। उन्होने कालाकांकर में हिन्दोस्थान का प्रकाशन कर हिन्दी पत्रकारिता की जो मशाल जलाई आज भी देदीप्यमान है और उनकी सशक्त लेखिनी की स्याही अभी तक सूखी नही है। निर्भीक एवं निष्पक्ष पत्रकारो की कलमो में उसकी चमक आज भी दिखाई पडती है।

ब्रिटिश नीति का विरोध

सन् 1858 के पश्चात भारतीय जनता अंग्रेज शासकों के शोषण का उत्तरोत्तर शिकार बनती चली जा रही थी। वे अपने ऐश्वर्य के लिए भारतीय प्रजाओं पर आयकर, विक्रयकर और नमककर आदि लगाकर भारतीयों का शोषण करने के लिए तुले हुए थे। लार्ड रिपन जो उदारवादी माना जाता था ने भी 1880 ई० मे लाहौर मे दरबार कर सहानुभूति खो दी थी। लार्ड कर्जन ने तो प्रजाओं पर कर लगाकर भारतीय अर्थव्यवस्था की रीढ़ पर करारा प्रहार किया था। अंग्रेज शासकों की इस नीति का स्वस्थ विरोध समकालिक हिन्दी प॰ ..रिता ने किया, ''हिन्दोस्थान'' इस दौड़ मे अग्रणी रहा, उसने नमक कर का विरोध करते हुए इसे अन्याय पूर्ण नीति घोषित किया। ''मुल्कीसुधा'' ने अंग्रेजों की इस प्रकार की जनविरोधी नीतियो की भर्त्सना करते हुए एक चित्र प्रकाशित किया था, जिसमे एक भेड़ जिसका नाम भारत है उसे पशु पक्षी खा रहे है। ये पशु—पक्षी है आयकर और बर्मा युद्ध मे हुआ व्यय[6]। इसके अतिरिक्त उन दिनो अंग्रेज जिलाधिकारी जो वार्षिक निरीक्षण हेतु भ्रमण किया करते थे, भ्रमण के समय अतुल धनराशि व्यय होती थी। इन वार्षिक भ्रमणो पर होने वाले अनावश्यक व्यय हिन्दी पत्रकारो की पैनी दृष्टि से ओझल नही हो सकता था। हिन्दोस्थान ने वायसराय के लखनऊ भ्रमण पर होने वाले व्यय का विस्तार से वर्णन करते हुए लिखा कि ''ताल्लुकदार सभा हुसैनाबाद एडोमेंट और म्युनिसिपल बोर्ड आदि ने वायसराय के आने-जाने और स्वागत और अन्य चीजों पर लगभग 1,75,000 रूपये व्यय किये। इस व्यय से सभी ताल्लुकदार ऋणी हो गये[7]। हिन्दोस्थान के ही समान ''आर्यदर्पण'' पत्र की टिप्पणी बड़ी ही संवेदनशील है। उसके अनुसार ''जिलाधिकारी केवल मजे लेने के लिए ही वार्षिक भ्रमंण करते थे और जनता की वास्तविक स्थिति की ओर तनिक भी ध्यान नहीं देते थे।[8]

हिन्दोस्थान ने लेजिस्लेटिव कौसिल में भारतीय को प्रतिनिधित्व दिलाने के लिए जोरदार वकालत की। 1857 के सिपाही विद्रोह ने जनता में ब्रितानी शासन के प्रति असन्तोष का बीजारोपण कर दिया था, किन्तु तत्कालीन संवैधानिक ढांचे में भारतीयों को कोई स्थान नही था, लेजिस्लेटिव कौंसिल मे बिना प्रतिनिधित्व के भारतीय असन्तोष को प्रदर्शित नही किया जा सकता था। हिन्दी पत्रकारिता के इस आन्दोलन के कारण अंग्रेजों ने सर सैय्यद अहमद

---

6 **मुल्की सुधा**, 19 अप्रैल 1886
7. **हिन्दोस्थान**, 11 सितम्बर, 1885
8. **आर्य दर्पण**, सितम्बर, 1888

और राजा शिव प्रसाद को लेजिस्लेटिव कौसिल का सदस्य मनोनीत किया, किन्तु ये दोनो भारतीय प्रतिनिधि अंग्रेजी नीतियो के कट्टर समर्थक थे जिसके कारण भारतीय जन मानस को जबरदस्त धक्का लगा। इन दोनो व्यक्तियो ने 1878 के प्रेस कानून का भी समर्थन किया, फलत हिन्दी पत्रकारिता द्वारा प्रारम्भ किये गये सामाजिक और सांस्कृतिक आन्दोलन के समक्ष एक अभय दीवार खड़ी हो गयी। किन्तु हिन्दी पत्रकारिता के आन्दोलन का वेग इस दीवार को भी लांघ गया और भारतीयो को संविधान में उचित प्रतिनिधित्व दिलाने के लिए लाहौर तथा इलाहाबाद मे जनसभाये आयोजित की गयी। ''हिन्दोस्थान'' ने प्रतिनिधित्व की मांग करते हुए लिखा कि संपूर्ण भारत प्रतिनिधित्व की माग करता है तथा आशा करता है कि ब्रिटिश सरकार अवश्य ही मांग को मानकर भारतीयों को आभारी करेगी[9]।

आर्यमित्र (24 जनवरी 1879), **प्रयाग समाचार** (अगस्त 1886) तथा **हिन्दी प्रदीप** (अक्तूबर 1886) में उत्तर प्रदेश और पंजाब प्रांतों में लेजिस्लेटिव कैसिल की स्थापना की मांग को लेकर खूब लिखा गया। हिन्दोस्थान ने भी इसका समर्थन किया, पत्रों के इसी आन्दोलन के कारण उत्तर प्रदेश लेजिस्लेटिव कौसिल की स्थापना की गयी। राजा रामपाल सिंह उ० प्र० लेजिस्लेटिव कौंसिल के 1893 से 1900 ई० तक सदस्य रहे और वे सामान्य जन कल्याण के अनेके मुद्दो को कौसिल में बराबर उठाते रहे। हिन्दोस्थान के माध्यम से राजा साहब ने ब्रिटिश संसद में भारतीय प्रतिनिधित्व की आवाज को बुलन्द किया था। डिजरैली ने अश्वस्त किया था कि महारानी विक्टोरिया को भारतीय महारानी की उपाधि मिलने पर ब्रिटिश ससद मे भारतीयो को उचित प्रतिनिधित्व दिया जायेगा किन्तु डिजरैली ने बाद मे कतराना शुरू कर दिया, ब्रिटिश शासकों की नीतियो की आलोचना करते हुए हिन्दोस्थान ने लिखा कि ''अंग्रेज जो लन्दन मे बैठकर भारत में राज कर रहे हैं, भारत की आर्थिक दुर्दशा को नही समझ सकते। अतः आप स्वयं आन्दोलन करो और ब्रिटिश संराद मे प्रवेश लो''।[10]

राजा रामपाल सिह जैसे राष्ट्रभक्तों और हिन्दोस्थान सदृश अन्य समाचार पत्रो के प्रयास से 1886 मे दादाभाई नौरोजी को ब्रिटिश संसद मे भारतीय प्रतिनिधित्व मिला, जिससे हिन्दोस्थान समाचार पत्र को पर्याप्त प्रसन्नता हुई।

राष्ट्रीय कांग्रेस का समर्थक

1857 के सैनिक विद्रोह के बाद भारत की राजनीतिक स्थिति में परिवर्तन आया। बुद्धिजीवियो और राष्ट्रचिन्तको ने यह अनुभूति की कि बिना मजबूत राजनीतिक संगठन के स्वतंत्रता सग्राम को जीतना कठिन होगा। इन्ही यत्नो का परिणाम था 1885 में राष्ट्रीय कांग्रेस का उदय। राष्ट्रीय काग्रेस ने अंग्रेजी नीति के विरूद्ध भारतीय चिन्तको को एक मंच दिया, किन्तु कांग्रेस की उत्पत्ति के कारण विविध राजनीतिक गतिविधियां उत्पन्न हो गयी—कुछ समर्थक और कुछ विरोध मे। इन गतिविधियो का प्रकाशन तत्कालीन पत्र-पत्रिकाओं में प्रचुर रूप मे हुआ। परिणामत पत्रकारिता भी मुख्यतः तीन भागो मे विभाजित हो गयी—1 कांग्रेस समर्थक पत्रकारिता, 2. सरकार समर्थक पत्रकारिता, 3. ऐग्लों इंडियन पत्रकारिता।

9 **हिन्दोस्थान**, 31 मई 1887, वही 1887, पृ० 339
10. **हिन्दोस्थान**, 20 जून 1884, वही 1884, पृ० 438

हिन्दोस्थान ने कांग्रेस की राष्ट्रीवादी नीतियों का समर्थन किया और कांग्रेस के नेताओ के विचारों को जनमानस तक पहुंचाने का सराहनीय कार्य किया। उसने आह्वान किया कि अधिक से अधिक लोग कांग्रेस के सदस्य बनें और धन द्वारा उसे मजबूत बनायें। राजा रामपाल सिह जो पत्र के सम्पादक थे और काग्रेस के नेता भी उन्होंने पत्र द्वारा जहॉ कांग्रेस की नीतियो का समर्थन किया वहीं स्वेच्छा से धन देकर संगठन को सुदृढ़ करने मे योगदान दिया। 1886 ई० से लेकर 1896 ई० तक वे बराबर काग्रेस के अधिवेशनो मे भाग लेते रहे और महत्वपूर्ण प्रश्नो से जनमानस को आन्दोलित करते रहे।

राजा साहब ने काग्रेस के अधिवेशनो मे बड़ी ही रुचि के साथ भाग लिया और इन अधिवेशनो मे भाग लेने के लिए लोगों को भी प्रेरित किया। उन्होने काग्रेस के मद्रास अधिवेशन (29 दिसम्बर 1887) मे अपनी वक्तृता द्वारा देश का बडा ही सुन्दर चित्र खींचा था। उनके एक स्वरचित पद्य में भी इसका विवरण प्राप्त होता है:

मोचन कलेशन को शोधन स्वदेशिन का करिके यकाई मन्दरास ओर धाइये।
पढ़ि-पढ़ि पत्र को देश की अवस्था जानि राम सभा बीच मह स्पीच को सुनाइये।।
ज्ञानी होहु ध्यानी होहु सब गुण खानि होहु, मूरख अजानहू ह्वै मुख न च्वराइये।
आरत ह्वै भारत पुकारत है बन्धुन से नेशन के कांग्रस मे शीघ्र चलि जाइये[11]।।

राजा रामपाल सिंह जैसे कांग्रेस समर्थको की लगन और निष्ठा का ही परिणाम था कि कांग्रेस की सदस्य संख्या दिन प्रतिदिन बढ़ती गयी। हिन्दोस्थान के अनुसार 1889 में बम्बई के कांग्रेस अधिवेशन में 2000 प्रतिनिधियो ने भाग लिया था जिनमे 300 मुसलमान भी थे।

शैक्षिक जागरण

राजा रामपाल सिंह शिक्षा की उन्नति के बडे ही पक्षधर थे। उन्होने स्वय हिन्दी, अंग्रेजी के अतिरिक्त उर्दू और फारसी भाषाओ मे अभूतपूर्व कुशलता प्राप्त की थी। ग्रामीण अचल मे शिक्षा के प्रसार के लिए अपने पितामह राजा हनुगत सिह के नाम से विद्यालय की स्थापना की और हिन्दोस्थान के माध्यम से उन्होने इंग्लैण्ड और भारतवर्ष में शैक्षिक जागरूकता उत्पन्न करने का प्रयास किया। हिन्दोस्थान में शिक्षा की उन्नति से सम्बन्धित समाचार बराबर प्रकाशित होते रहते थे। हिन्दोस्थान में रिफार्मेटरी स्कूल के छोटी अवस्था के लड़को के आचरण सुधारने के विषय में गवर्नमेन्ट द्वारा बनाये गये नियमो का प्रकाशन किया गया। वे चाहते थे कि भारतीय युवक उच्च शिक्षा अथवा तकनीकी ज्ञान प्राप्त करने के लिए विदेश जाये, उन्हे लौटने पर उचित सम्मान मिले। किन्तु भारतीय समाज रूढ़िवादी था, विदेशों मे अध्ययन करने वाले युवकों को समाज स्वीकार नही करता था। इसके विरूद्ध वे लिखते हैं कि "भारतीय युवको को उनके यूरोप और यम्यरिकादि विदेशो से विद्योपार्जन करने या शिल्पकला सीखकर लौटने पर बिना किसी प्रकार के प्रायश्चित्तादि के अपने समाज में मिलाना चाहिए। जब इस प्रकार हम लोग विदेशों से लौटे हुए छात्रों के साथ बर्ताव करेगे तब और-और युवकों का उत्साह भी विदेश यात्रा

---

11. राजा रामपाल सिह कृत **समस्यापूर्ति प्रकाश**, पृ० 9, पद्य 30

करने को होगा''।

उस समय कलकत्ता में भारतीय युवकों को विदेशों मे शिक्षा ग्रहण करने हेतु भेजने के लिए एक संगठन बनाया गया था, जो चन्दे आदि द्वारा कोष स्थापित कर विदेशों मे जाने वाले युवको को सहायता देता था। इस संगठन का नाम था ''एसोसियेशन फार दि एडवान्समेन्ट आफ साइन्टिफिक एण्ड इण्डस्ट्रियल एज्युकेशन आफ इण्डियन्स'' हिन्दोस्थान ने इस सगठन की प्रशंसा करते हुए भारतीय युवको को प्रोत्सहित करने का प्रयास किया।

राजा साहब का विचार था कि शैक्षिक जागरण के अभाव में देश की समृद्धि सम्भव नही है। वे देश मे औद्योगिक शिक्षा के प्रसार पर भी बल देते थे। हिन्दोस्थान के माध्यम से उन्होने इस दिशा मे सराहनीय कार्य किया। जनमानस औद्योगिक शिक्षा की ओर बढ़ता जायेगा तो एक दिन सुनिश्चित रूप से हम स्वाबलम्बी हो जायेगे और देश का बहुत-सा धन जो विदेशो में चला जाता है वह नही जा पायेगा। हिन्दोस्थान मे लिखते है कि ''हमारे देश में विदेशो से अनेकश. व्यापारिक वस्तुये आती है, जिनको मोल लेने से हमारे देशो का बहुत सा धन विदेशियों के हाथ मे चला जाता है। यदि हमारे ही देश मे भिन्न-भिन्न प्रकार की चमकीली-चटकीली और उपयोगी वस्तुओ के बनाने का प्रबन्ध किया जायेगा तो हमारे देश का बहुत-सा धन विदेशियो के हाथ मे जाने से बच जायेगा।''

इसके अतिरिक्त उन्होने ग्रामीण अंचल मे प्रकाशित हिन्दोस्थान के द्वारा सामान्य व्यक्ति को वस्तुओ के बाजारो में चढ़ते और उतरते भावों से सदा अवगत रखने का प्रयास किया। जिससे लोग व्यापारिक उन्नति की ओर अग्रसर हो सके। उन दिनों कालाकांकर स्थित ''हनुमानगज हाट'' अवध के प्रमुख बाजारो में से एक था। गंगा नदी से नाव द्वारा कलकत्ता आदि से थोक व्यापार होता था। साथ ही तेलहन आदि सामानो का निर्यात विदेशो में भी होता था। हिन्दोस्थान मे ''वाणिज्य समाचार'' शीर्षक मे ''हनुमानगंज हाट का भाव प्रतिदिन का'' प्रकाशित होता था।

भारत कृषि प्रधान देश है। 80% लोग गांवो मे ही निवास करते हैं। इसी कारण वाणिज्य समाचार की भांति ''कृषि वृतान्त'' का भी प्रकाशन हिन्दोस्थान मे सामान्य व्यक्तियों को कृषि सम्बन्धी सूचनाओ से अवगत कराने के लिए किया जाता था। कृषि सम्बन्धी समाचार का प्रकाशन साप्ताहिक हुआ करता था। यह समाचार मात्र जनपद तक ही सीमित न था बल्कि पूरे अवध के बारह जनपदो का हुआ करता था, जिससे कृषक अवध की उपज की ऋतु के विषय मे ज्ञान प्राप्त कर लें। तत्कालीन समाचार पत्रो में इस प्रकार की कृषि सम्बन्धी शैक्षिक सूचनाओ का प्रायः अभाव-सा मिलता है। आधुनिक समाचार पत्र व्यावसायिक दृष्टि से लोकप्रिय बनने और अधिक धन अर्जित करने की दृष्टि से कृषि सम्बन्धी चर्चा प्रकाशित करने मे लगे है, किन्तु हिन्दोस्थान का उद्देश्य व्यावसायिक न होकर जन मानस मे कृषि सम्बन्धी शैक्षिक जागरण उत्पन्न करना था।

हिन्दी पत्रकारिता का जुझारू तेवर

स्वाधीनता के पूर्व हिन्दी पत्रकारिता मे मूल्यो के प्रति अभूतपूर्व प्रतिबद्धता थी। 1857 के स्वतत्रता आन्दोलन के बाद हिन्दी भाषी क्षेत्रो मे जनमानस को चेतनता प्रदान करने के लिए हिन्दी मे सम्पादक संचालको का एक नया दीप्तिमान वर्ग प्रोद्भासित हुआ, जिसने हिन्दी मे पत्र-पत्रिकाओं के प्रकाशन का बीडा उठाया। उसका उद्देश्य धनार्जन न होकर जनमानस के खण्डित मनोबल को पुन: संगठित

करना था। हिन्दी समर्थक वर्ग में नवचेतना का सचार कर सामाजिक और सांस्कृतिक आन्दोलन की मजबूत कडी थे—राजा राम पाल सिह, जिन्होने भारत मे छापेखाने के विस्तार होने के बाद ही कालाकांकर से ''दैनिक हिन्दोस्थान'' का हिन्दी में प्रकाशन का डिमडिमनाद किया। ज्यों-ज्यों राष्ट्रीय सग्राम की ज्वाला धमकने लगी हिन्दी पत्रकारिता अपनी अस्मिता पर आरूढ़ होने लगी। उन दिनो समाचार पत्र जागरण के अग्रदूत और जनता के पथ-प्रदर्शक थे और पाठको की हिन्दी के साथ गहरी प्रतिबद्धता थी। हिन्दी पत्रिकाओ ने स्वाधीनता आन्दोलन का भरपूर समर्थन किया। किन्तु राजनीतिक और आर्थिक परिवर्तनो के कारण स्वतंत्रता के पूर्व के पत्रकारो का वह वर्ग जो सम्पादक और संचालक दोनो था, विलुप्त होने लगा बदली हुई परिस्थितियो में हिन्दी निष्ठा या हिन्दी समाज की सर्वतोमुखी उन्नति का उत्साह निसंदेह उतने एकांतिक रूप नही बना रह सकता था जितना उन स्वाधीनता पूर्व पत्रकारो मे जो पत्र की लाभ-हानि के उत्तरदायी स्वय थे और किसी प्रकार का खतरा उठाने मे उन्हें और किसी के प्रति जवाबदेह नही होना पडता था। संचालन का भी जो एकात हिन्दीनिष्ठ रूप कालाकांकर नरेश या शिवप्रसाद गुप्त की मानसिकता मे था, वह अब इस बदले हुए परिवेश मे कही-कही ही उपलब्ध होता है। ''राजा साहब का दृढ़ विश्वास था कि हिन्दी भाषा ही विशेषकर उत्तर भारत में अंग्रेजो के विरूद्ध स्वाधीनता आन्दोलन का अमोघ अस्त्र बन सकती है, इसीलिए उन्होने **हिन्दोस्थान** को जनमानस की चेतना मे लोकप्रिय बनाने के लिए नि शुल्क वितरित किया और हनुमत प्रेस में विद्यमान पुराने टाइप अक्षरो को बदलकर नये टाइप अक्षरों की व्यवस्था की, अत्यन्त अल्प मूल्य पर हिन्दी की पुस्तको का प्रतीक बनाया। उन्होंने सम्पादक मण्डली में ऐसे लोगो को सम्मिलित किया जो हिन्दी के अनन्य उपासक और राष्ट्र के सच्चे भक्त थे। हिन्दोस्थान से इन मूर्धन्य चिन्तक पत्रकारो का सम्बन्ध भले ही अधिक काल तक नही रहा, किन्तु हिन्दोस्थान की सम्पादक मण्डली मे रहकर इनका व्यक्तित्व हिन्दोस्थान रूपी भट्ठी मे स्वर्ण की तरह तपकर निखर गया था। यही कारण है कि चाहे मालवीय जी रहे हो और चाहे अमृतलाल चक्रवर्ती, बालमुकुन्द गुप्त या प्रताप नारायण मिश्र सभी ऐसे प्रबल अजेय योद्धा थे जो हिन्दी भाषा के द्वारा जन आन्दोलन चलाकर लोगों मे राजनीतिक और सांस्कृतिक चेतना उत्पन्न कर स्वाधीनता संग्राम मे विजयश्री प्राप्त करने मे सक्षम थे। **हिन्दोस्थान** से अलग होने के बाद अमृतलाल चक्रवर्ती ने **हिन्दी बंगवासी**, बालमुकुन्द गुप्त ने **भारतमित्र** तथा मालवीय जी ने **अभ्युदय** आदि हिन्दी समाचार पत्रो द्वारा स्वाधीनता आन्दोलन मे अभूतपूर्व योगदान दिया।

हिन्दोस्थान की उच्चारणगत विसंगतियां

राजा राम पाल सिंह ने हिन्दी भाषा और देवनागरी लिपि के प्रचार-प्रसार मे हिन्दोस्थान पत्र के माध्यम से प्रभूत सहयोग प्रदान किया इसमे सन्देह के लिए अवकाश नही है किन्तु राजा साहब अंग्रेजी भाषा और साहित्य से भी कम प्रभावित न थे। कई वर्षो तक इंग्लैण्ड मे रहने के कारण कही-कही हिन्दी भाषा के शब्द उच्चारण की दृष्टि से प्रभावित प्रतीत होते है। इस सम्बन्ध मे पं० महावीर प्रसाद द्विवेदी की टिप्पणी द्रष्टव्य है:

''राजा साहब के हिन्दी ''हिन्दोस्थान'' मे जिस प्रकार की भाषा रहती है उस पर लोग कभी-कभी आक्षेप करते है। भाषा पर नही किन्तु लिपि प्रणाली पर कहना चाहिए। ''कितना'' के स्थान मे ''क्यतना'' और ''जितना'' के स्थान मे ''ज्यतना''

आदि प्रयोग जो ''हिन्दोस्थान'' में रहते है वे बहुधा लोगो को अच्छे नही लगते। इस प्रकार शब्द योजना करने मे राजा साहब शायद अपने जिले की खास उच्चारण पद्धति का अनुसरण करते है। उनका शायद यह भी मत है कि जो शब्द जैसा बोला जाये वह वैसा ही लिखा भी जाये। ऐसा ही चाहिए भी परन्तु लिपि के विषय मे सर्वसम्मत प्रणाली ही को ग्रहण करना चाहिए और सार्वदेशिक उच्चारण के अनुसार ही शब्दों को लिखना चाहिए''[12]।

वस्तुतः हिन्दोस्थान में कुछ शब्द बड़े ही विचित्र रूप मे उल्लिखित प्राप्त होते हैं यथा–म्यनेजर, यडिटर, यसिस्ट्यण्ट, प्यूस, साह्यबइड्०गल्यण्ड, यमयरिकादि, इन्सप्यक्टर, स्याप्ट्यम्बर, स्यक्सन, कच्यहरी तथा कम्पयनी आदि। स्व० बालमुकुन्द गुप्त लिखते है।

''इस प्रकार की तराश-खराश की नीव सन् 1891 ईस्वी से पड़ी है। हम जिस समय हिन्दोस्थान से सम्बन्ध छोडने को थे, उन दिनो राजा राम पाल सिंह महोदय ने हिन्दी वालो को अंगरेजी सिखाने के लिए '' स्यल्फ टीचिड० बुक'' के नाम से एक पोथी अंगरेजी मे तैयार करना आरम्भ की थी, उसी के प्रसाद से इस विचित्र लिपि की नीव हिन्दोस्थान में पड़ी। राजा साहब ने अपनी समझ मे यह चाल भले के लिये चलाई है, पर इससे यह मतलब तो हासिल नही होता, उल्टी लिपि की खराबी होती है। इसके लिए हिन्दोस्थान पर हिन्दी अखबारों ने कई बार कटाक्ष किये है और उसकी दिल्लगी उड़ाई है। पर उसने अपनी चुप से सब को परास्त कर दिया।''

उच्चारण सम्बन्धी विसंगति के अतिरिक्त हिन्दोस्थान में ''व'' के स्थान पर ''ब'' का प्रयोग प्राप्त होता है यथा–बृथा, बृष्टि, बर्णिक, धन्यबाद। मत्स और बिआज शब्द हिन्दी भाषा की दृष्टि से अशुद्ध है जबकि इस प्रकार शब्दो का यत्र-तत्र प्रयोग देखने को मिल जाता है।

हिन्दोस्थान मे विराम चिन्हो के विभिन्न प्रयोग प्राप्त होते है। पूर्णविराम हेतु खडी पाई का प्रयोग नही मिलता है बल्कि एक बिन्दु. को उपयोग मे लाया जाता था अर्ध विराम एवं प्रश्नवाचक चिन्ह का प्रयोग वर्तमान की भांति होता था। किन्तु लघु समाचारो को विशेषकर एक दूसरे से अलग करने के लिए -0- चिन्ह को प्रयुक्त किया जाता था।

---

12 **सरस्वती**, मई 1904

बोर्ड परीक्षा परिणाम में छात्रों की सफलता और असफलता– एक विवेचनात्मक अध्ययन

डॉ० अश्वनी कुमार गौड़

शिक्षा सकाय, डी०ई०आई०डीम्ड विश्वविद्यालय दयालबाग, आगरा

सफलता और असफलता ये दोनों स्थितियां एक दूसरे का उपपरिणाम हैं। दूसरे शब्दों में हम कह सकते है कि जो सफल नहीं होता वह असफल होता है, जो असफल नहीं होता वह सफल ही होता है। परीक्षा मे असफलता से समय, धन व श्रम सभी व्यर्थ जाते हैं। वास्तविकता यह है कि किसी अनुत्तीर्ण छात्र से पूछा जाये कि आपकी असफलता का क्या कारण है तो वह परिवार, विद्यालय, अध्यापक, परीक्षक, पाठ्यपुस्तकों, पड़ोस, मित्रगण, आदि किस-किस को दोषी ठहरायेगा, इसका अन्दाज लगाना कठिन है। ऐसे अनुत्तीर्ण छात्र के माता-पिता से पूछा जाये तो उनका निशाना सीधे विद्यालय और अध्यापकों पर होता है। परन्तु किसी विद्यालय का परीक्षाफल असन्तोषजनक हो तो अध्यापक इसके लिये समाज, घर, व्यवस्थापक आदि को जिम्मेदार ठहराते है। परीक्षा में असफलता का कारण एक नहीं अपितु विभिन्न व जटिल हैं। इसी कारण मेरे मन में यह जिज्ञासा हुई कि क्यो न छात्रो की असफलता के कारणों की खोज व्यवस्थित व वैज्ञानिक तरीके से की जाये। अतः यह अध्ययन करने योग्य है।

अध्ययन के उद्देश्य

1. उत्तर प्रदेश माध्यमिक शिक्षा बोर्ड के हाई स्कूल परीक्षा परिणामो को प्रभावित करने वाले सम्भावित अग्रांकित कारणों का अध्ययन करना–
   - -अध्यापक से सम्बन्धित कारण।
   - -प्रधानाध्यापक से सम्बन्धित कारण।
   - -पाठ्यपुस्तको से सम्बन्धित कारण।
   - -विद्यालयी समय विभाग चक्र से सम्बन्धित कारण।
   - -प्रश्नपत्र तथा परीक्षक से सम्बन्धित कारण।
   - -घरेलू वातावरण एवम् कक्षा कक्ष वातावरण से सम्बन्धित कारण।
   - -परीक्षा परिणाम को प्रभावित करने वाले मित्र सम्बन्धी व अन्य कारण।
2. उत्तर प्रदेश माध्यमिक शिक्षा बोर्ड के हाई स्कूल परीक्षा परिणामो को प्रभावित करने वाले संम्भावित कारणो से सम्बन्धित सुझाव प्रदान करना।

अध्ययन की सीमायें

उत्तर प्रदेश के जिला अलीगढ़ के हाई स्कूल तथा इन्टरमीडिएट विद्यालयों तक ही यह अध्ययन सीमित है।

जनसंख्या

उत्तर प्रदेश के जिला अलीगढ़ के 20 विद्यालयों

के हाई स्कूल परीक्षा मे असफल 200 छात्रों को इस अध्ययन मे सम्मिलित किया गया। अत यही हमारी जनसंख्या है।

न्यादर्श

यादृच्छिक विधि द्वारा हाई स्कूल परीक्षा मे अनुत्तीर्ण 200 छात्रो को उत्तर प्रदेश के अलीगढ़ जिले के विभिन्न विद्यालयो से चुना गया। इस हेतु जिला अलीगढ़ के समस्त विद्यालयों की एक सूची बनाई गई और उस सूची में से 20 विद्यालयों का चयन किया गया। प्रत्येक विद्यालय से 5 असफल छात्रो का चयन किया व उन्हीं से प्रश्नावली भरवाई।

विधि

प्रस्तुत अध्ययन मे वर्णनात्मक विधि का एक प्रकार आदर्शमूलक सर्वेक्षण विधि को अपनाया गया है।

उपकरण

प्रस्तुत अध्ययन में शोधकर्ता ने अग्रांकित उपकरणो का प्रयोग किया है—

(1) हाई स्कूल परीक्षा परिणामो को प्रभावित करने वाली स्वनिर्मित प्रश्नावली।

(2) छात्रो से साक्षात्कार।

अध्ययन का विश्लेषण एवम् अर्थापन

यहां पर उ०प्र० की हाई स्कूल परीक्षा के परिणामो को प्रभावित करने वाले कारणो के विश्लेषण को तालिका द्वारा प्रदर्शित किया गया है तथा प्रत्येक कारण का छात्रों के पक्ष एवम् विपक्ष के मतो के प्रतिशत के आधार पर अर्थापन किया गया है।

तालिका 1

अध्यापक से सम्बन्धित कारण जिसके फलस्वरूप छात्र परीक्षा में असफल हुए

क्र०सं०	अध्यापक से सम्बन्धित कारण	छात्रो के मतो का प्रतिशत (पक्ष मे)	छात्रों के मतो का प्रतिशत (विपक्ष में)
1	शिक्षको का प्रभावी व्यक्तित्व न होने से प्रभावी शिक्षण नहीं हो पाता।	58	42
2	शिक्षक की कक्षा कक्ष मे आवाज	60	40
3	शिक्षक का कक्षा कक्ष में उच्चारण	65	35
4	शिक्षक का कक्षागत व्यवहार	57	43
5	शिक्षक द्वारा शिक्षण करते समय सहायक सामग्री का प्रयोग	30	70
6	शिक्षक द्वारा शिक्षण करते समय श्यामपट्ट का प्रयोग	68	32
7	शिक्षको का अध्यापन का स्तर	62	38

1	2	3	4
8	शिक्षकों द्वारा ट्यूशन कार्य	40	60
9	शिक्षको द्वारा शिक्षण करने की पद्धति	65	35
10	शिक्षक छात्रों से घरेलू कार्य करवाते है	18	82
11	शिक्षक गृहकार्य देते है	50	50
12	शिक्षक द्वारा कक्षा में नोट्स देना	68	32
13	शिक्षक कक्षा कक्ष में छात्रों को परीक्षा के लिये तैयार करते हैं	80	20
14	शिक्षक कक्षा कक्ष शिक्षण मे पुनर्बलन देता है	40	60
15	शिक्षक द्वारा कक्षा शिक्षण को रोचक बनाने हेतु भिन्न-भिन्न उद्दीपनो को प्रदर्शित करना	20	80
16	शिक्षक छात्रो के समूह को अपने पाठ की ओर उनके ध्यान को अभिविन्यास (ओरीयन्ट) कराने हेतु विन्यास प्रेरणा (सैट इन्डक्शन) का प्रयोग करता है	25	75
17	शिक्षक कक्षा मे पाठ्यवस्तु का संक्षेपीकरण करके नवीन पाठ्यवस्तु से संबंध स्थापित करता है	18	82
18	शिक्षक कक्षा में पाठ्यवस्तु को स्पष्ट करने के लिये दृष्टान्त तथा उदाहरणो का प्रयोग करता है	50	50
19	शिक्षक ने कक्षागत ज्ञान को स्थायी बनाने हेतु पाठ की पुनरावृति की	15	85
20	शिक्षक ने छात्रो के सीखे हुये ज्ञान की जॉच करने के लिये कक्षा मे मूल्यांकन प्रश्न पूछे	12	88

अर्थापन

उक्त तालिका मे अध्यापक से सम्बन्धित कारण जिनके फलस्वरूप छात्र परीक्षा मे असफल हुआ, ऐसे 20 कारण छात्रो के मतों के आधार पर प्राप्त हुए, उनका पक्ष एवम् विपक्ष मे, प्रतिशत दर्शाया गया है।

प्रतिशत के आधार पर अर्थापन किया जा सकता है कि क्रम संख्या 13वें के कारण पर छात्रों के 80 प्रतिशत पक्ष मे मत प्राप्त हुए है। इस प्रकार यह कारण, बहुत कम प्रभावी हैं। क्रम सख्या 5,10,15,16,17,19,20 आदि कारणो पर क्रमशः 70,82,80,75,82,85 एवम् 88 आदि विपक्ष में प्रतिशत प्राप्त हुए। इस प्रकार ये कारण सर्वाधिक प्रभावी है। तथा शेष कारण, क्रम सं० 1,2,3,4,6,7,8,9,11,12,14,18 आदि औसत प्रभावी है, क्योकि इन्हें औसत प्रतिशत प्राप्त हुआ हैं।

तालिका 2

प्रधानाध्यापक से संबंधित कारण जिनके फलस्वरूप छात्र परीक्षा में असफल हुए

क्र०सं०	प्रधानाध्यापक से संबंधित कारण	छात्रो के मतों का प्रतिशत (पक्ष मे)	छात्रों के मतों का प्रतिशत (विपक्ष मे)
1	प्रधानाध्यापक शिक्षकों को छात्रो की इच्छा के अनुसार पढ़ाने के लिये भेजते है	10	90
2	कक्षा से छात्रों के भागने का कारण प्रधानाध्यापक मे प्रशासनिक कमियॉ हैं	75	25
3	कक्षा मे शिक्षकों का देर से आने का कारण प्रधानाध्यापक मे प्रशासनिक कमी का होना हैं	80	20
4	प्रधानाध्यापक विद्यालय प्रांगण मे पाठ्य सहगामी क्रियाओ के संचालन पर ध्यान देता है	50	50
5	प्रधानाध्यापक उ०प्र० बोर्ड द्वारा निर्धारित पाठ्यक्रम की क्रियान्विति उचित क्रम मे करवाता है	60	40
6	प्रधानाध्यापक छात्रो की प्रगति उनके अभिभावकों तक पहुँचाता है	15	85
7	प्रधानाध्यापक विद्यालय के भौतिक वातावरण को दूषित नही होने देता	65	35
8	प्रधानाध्यापक विद्यालय का अनुशासन बनाये रखने का पूरा ध्यान रखता है	70	30
9	प्रधानाध्यापक विद्यालय की शैक्षिक समस्याओं का समाधान करने का प्रयास करता है	55	45
10	प्रधानाध्यापक परिवेक्षण का कार्य उचित क्रम में करता है	60	40
11	प्रधानाध्यापक का सभी के प्रति व्यवहार अच्छा है	65	35
12	प्रधानाध्यापक द्वारा शैक्षिक गतिविधि का संचालन उचित क्रम मे होता है	60	40

अर्थापन

उक्त तालिका मे प्रधानाध्यापक से सबंधित कुल 12 कारणों को दर्शाया गया है, जिनके फलस्वरूप छात्र परीक्षा मे असफल हुए।

परिणामत: छात्रों के पक्ष एवम् विपक्ष के मतों के प्रतिशत के आधार पर कहा जा सकता है कि क्रम संख्या 2, 3, एवम् 8 पर क्रमश: 75, 80 एवम् 70

प्रतिशत मत पक्ष में प्राप्त हुए। इस प्रकार ये कारण बहुत कम प्रभावी हैं। क्रम संख्या 1 व 6 पर क्रमशः 10 एवम् 15 प्रतिशत मत प्राप्त हुए हैं। इस प्रकार ये दो कारण सर्वाधिक प्रभावी है, तथा अन्य कारण क्रम संख्या 4, 5, 7, 9, 10, 11, 12 आदि औसत प्रतिशत प्राप्त होने के कारण औसत प्रभावी हैं।

तालिका 3

पाठ्यपुस्तकों से संबंधित कारण जिनके फलस्वरूप छात्र परीक्षा में असफल हुए

क्र०सं०	पाठ्यपुस्तकों से संबंधित कारण	छात्रो के मतो का प्रतिशत (पक्ष में)	छात्रो के मतों का प्रतिशत (विपक्ष में)
1	पाठ रुचिकर है	28	72
2	पाठ्यपुस्तको की विषय-वस्तु ठीक है	50	50
3	पाठ्यपुस्तकों मे विषय-वस्तु पर प्रस्तुतीकरण ठीक है	60	40
4	पाठ का आकार लम्बा नही हैं	55	45
5	पाठ्यपुस्तकों की भाषा छात्रों के स्तर के अनुकूल हैं	75	25
6	पाठ के अन्त में मूल्यांकन के प्रश्न बहुत कठिन हैं	52	48
7	पाठ सार्थक है	77	23

अर्थापन

उक्त तालिका में प्रत्येक पाठ्यपुस्तक से संबंधित कारणों का पक्ष और विपक्ष दोनो मे उत्तर मांगा गया। सारणी के विश्लेषण से ज्ञात हुआ कि क्रम संख्या 5 व 7 बहुत अधिक प्रभावी हैं क्योकि इन पर क्रमशः 75 व 77 प्रतिशत मत प्राप्त हुए है। क्रम संख्या 1 पर पाठो की रोचकता के संबंध मे 28 प्रतिशत छात्रों ने पक्ष मे तथा 72 प्रतिशत छात्रो ने विपक्ष में मत दिया। इस प्रकार यह कारण बहुत कम प्रभावी है तथा अन्य कारण क्रमशः 2, 3, 4, 6 आदि औसत प्रभावी हैं, जो कि विषय-वस्तु की उपयुक्तता, प्रस्तुतीकरण, पाठ के आकार, एवम् मूल्यांकन से संबंधित हैं।

तालिका 4

विद्यालयी समय विभाग चक्र से संबंधित कारण जिनके फलस्वरूप छात्र परीक्षा में असफल हुए

क्र०स०	समय विभाग चक्र से संबंधित कारण	छात्रों के मतों का प्रतिशत (पक्ष में)	छात्रो के मतो का प्रतिशत (विपक्ष मे)
1	विद्यालय का समय विभाग चक्र बदलता रहता है	60	40
2	शिक्षक एक ही विषय को साल भर पढ़ाता है	64	36
3	अधिकॉश शिक्षक छुट्टी पर रहे हैं	40	60
4	विद्यालय के समय विभाग चक्र में पूरे साल कुछ पद रिक्त बने रहे	16	84
5	समय विभाग चक्र में गणित एवम् अंग्रेजी विषय को आरम्भ मे नही रखा है	40	60
6	समय विभाग चक्र में, विषय के अनुसार कालॉशो की संख्या कम है	42	58

अर्थापन

उक्त तालिका मे समय विभाग चक्र परिवर्तनशील है, शिक्षक एक ही विषय को साल भर पढ़ाता है, अधिकांश शिक्षक अवकाश पर रहे, समय विभाग चक्र मे कठिन विषयो को आरम्भ मे नही रखा गया। विषय के अनुसार कालॉशो की कमी आदि समय विभाग चक्र से संबंधित कारण औसत प्रभावी रहे। मात्र एक कारण कि ''विद्यालयी समय विभाग चक्र मे पूरे साल कुछ पद रिक्त बने रहें'' बहुत कम प्रभावी है क्योंकि इसके पक्ष मे मात्र 16 मत प्राप्त हुए।

तालिका 5

प्रश्न पत्र तथा परीक्षक से संबंधित कारण जिनके फलस्वरूप छात्र परीक्षा में असफल हुए

क्र०सं०	प्रश्न पत्र तथा परीक्षक से संबंधित कारण	छात्रों के मतों का प्रतिशत (पक्ष में)	छात्रो के मतो का प्रतिशत (विपक्ष मे)
1	प्रश्न पत्र पाठ्यक्रम से आये थे	75	25
2	प्रश्न पत्र कठिन थे	55	45

1	2	3	4
3	प्रश्न पत्र छात्रों की तैयारी के नही आये	70	30
4	परीक्षा का समय अनुकूल नही था	40	60
5	प्रश्न पत्र मे अधिकांश प्रश्न स्मृति पर आधारित न होने पर चिन्तन स्तर के थे	22	78
6	प्रश्न पत्र में प्रश्नो की भाषा लम्बी थी	56	44
7	प्रश्न पत्र मे प्रश्नो की संख्या अधिक थी	60	40
8	परीक्षक ने अपेक्षाकृत कम अंक दिये	50	50

अर्थापन

तालिका 5 का विश्लेषण करने से ज्ञात हुआ कि प्रश्न पाठ्यक्रम से आये थे व प्रश्न पत्र छात्रो की तैयारी के नही आये थे। यह कारण सर्वाधिक प्रभावी है, क्योकि इन कारणो पर छात्रों के 75 व 70 प्रतिशत मत पक्ष मे प्राप्त हुए। क्रम संख्या 5 के कारण पर छात्रो के मात्र 22 प्रतिशत मत पक्ष मे प्राप्त हुए। इस प्रकार यह कारण बहुत कम प्रभावी है तथा अन्य कारण क्रम संख्या 2, 4, 6, 7, 8 आदि औसत प्रभावी है।

तालिका 6

घरेलू वातावरण एवम् कक्षा कक्ष वातावरण से संबंधित कारण जिनके फलस्वरूप छात्र परीक्षा में असफल हुए

क्र०स०	घरेलू वातावरण एवम् कक्षा कक्ष से संबन्धित कारण	छात्रो के मतो का प्रतिशत (पक्ष मे)	छात्रो के मतो का प्रतिशत (विपक्ष मे)
1	विद्यालयी कक्षा कक्ष पढ़ाई के उपयुक्त नही है	60	40
2	विद्यालय मे शैक्षिक वातावरण उपलब्ध था	70	30
3	विद्यालयी छात्रों में अनुशासनहीनता नही थी	60	40
4	विद्यालयी प्रधान अध्यापक व शिक्षको का व्यवहार तानाशाही पूर्ण था	75	25
5	विद्यालय में सहायक सामग्री उपलब्ध थी	60	40
6	विद्यालय पुस्तकालय का उपयोग	50	50
7	शिक्षकों द्वारा छात्रो को प्रोत्साहन नही दिया गया	72	28
8	विद्यालयी शिक्षण मे शिक्षको द्वारा नवीन तकनीकी का प्रयोग	20	80
9	घर में शैक्षिक वातावरण उपलब्ध था	50	50

अर्थापन

उपर्युक्त तालिका मे दिखाये गये छात्रों की असफलता से संबंधित घरेलू एवम् कक्षा कक्ष वातावरण से संबंधित 9 कारण प्राप्त हुए। इनका विश्लेषण करने से ज्ञात हुआ कि क्रम संख्या 2, 4, व 7 उच्च प्रतिशत प्राप्त होने के कारण अधिक प्रभावी हैं। क्रम संख्या 8 को मात्र पक्ष में 20 प्रतिशात मत प्राप्त हुये है। इस प्रकार यह कारण बहुत कम प्रभावी है। शेष अन्य कारण क्रम संख्या 1, 3, 5, 6 आदि औसत प्रतिशत प्राप्त होने के कारण, औसत प्रभावी है।

निष्कर्ष

1. अध्यापक से संबंधित कारण

शिक्षको का प्रभावपूर्ण व्यक्तित्व न होने से प्रभावी शिक्षण नही हो पाता, उनकी आवाज कक्षा मे अन्तिम पंक्ति में बैठे हुए छात्रों को सुनाई नही

तालिका 7

परीक्षा परिणाम को प्रभावित करने वाले मित्र संबंधी व अन्य कारण जिनके फलस्वरूप छात्र परीक्षा में असफल हुए

क्र०सं०	परीक्षा परिणाम को प्रभावित करने वाले मित्र संबंधी व अन्य कारण	छात्रों के मतों का प्रतिशत (पक्ष में)	छात्रों के मतो का प्रतिशत (विपक्ष मे)
1	मित्रों द्वारा पढ़ाई में व्यवधान	60	40
2	परिवारजनो का पढ़ाई में सहयोग न मिलना	25	75
3	पड़ोस मे शैक्षिक वातावरण का न होना	40	60
4	पड़ोस में शोरगुल अधिक रहता है	45	55
5	पड़ोस मे लड़ाई झगड़े अधिक होते है	42	58
6	पड़ोस में अशिक्षित व्यक्तियो का बाहुल्य	38	62
7	परिवारजन नौकरी पर जोर देते हैं	23	77

अर्थापन

उपर्युक्त मित्र संबंधी व छात्र के परीक्षा में अनुत्तीर्ण होने वाले स्वयं के वातावरण संबंधी कुल सात कारणो का अर्थापन करने से ज्ञात हुआ कि क्रम संख्या 1, 3, 4, 5, 6, आदि कारण औसत प्रभावी हैं, जबकि क्रम सं० 2 व 7 कारण कम प्रभावी है क्योकि इन पर छात्रों के पक्ष मे मत क्रमशः 25 व 23 ही प्राप्त हुए हैं।

देती। उच्चारण दोषपूर्ण है, तथा कक्षागत व्यवहार भी अच्छा नहीं है। शिक्षक कक्षा कक्ष शिक्षण में उद्दीपन, पुर्नबलन व विन्यास प्रेरणा (सैट इनडक्शन) का प्रयोग नही करते हैं। इसके अतिरिक्त शिक्षक कक्षा कक्ष शिक्षण में न तो श्यामपट्ट व सहायक सामग्री का

प्रयोग करते हैं और न हीं पाठ्यवस्तु का संक्षेपीकरण, पाठ की पुनरावृत्ति व विषय-वस्तु से संबंधित दृष्टान्तों का प्रयोग करते हैं।

यद्यपि शिक्षक छात्रों से घरेलू कार्य नही करवाते तथापि शिक्षकों का पढ़ाने का स्तर भी बहुत नीचा है। वे उन्हे परम्परागत पद्धति से पढ़ाते हैं। कक्षा में न नोट्स देते हैं और न ही परीक्षा की दृष्टि से छात्रो को अपेक्षित तैयारी करवाते हैं, जबकि छात्रों द्वारा गृह कार्य पूरा न करने पर इन्हे दण्ड देते हैं।

2. प्रधानाध्यापक से संबंधित कारण

सामान्यता प्रधानाध्यापकों का विद्यालयो पर एकाधिकार है। इसी कारण न तो वे विद्यालयों में शैक्षिक समस्याओं के समाधान का प्रयास करते है और न ही विद्यालयो मे पत्र वाचन, वादविवाद, सैमीनॉर, निबन्ध प्रतियोगिता आदि का संचालन करवाने में रुचि रखते हैं। प्रधानाध्यापकों मे प्रशासनिक कमी होने से छात्र विद्यालय से भाग जाते है, शिक्षक कक्षा में देर से पढ़ाने के लिये पहुँचते हैं तथा शिक्षक छात्रों की प्रगति उनके अभिभावकों तक नहीं पहुँचाते। तथापि कुछ छात्रों ने प्रधानाध्यापक का व्यवहार लोकतांत्रिक बताते हुए कहा कि प्रधानाध्यापक विद्यालय प्रांगण मे निर्धारित पाठ्यक्रम की उचित क्रियान्विति, पाठ्य सहगामी क्रियाओं का संचालन तथा अनुशासन बनाये रखने का प्रयास करते हैं।

3. पाठ्यपुस्तकों से संबंधित कारण

इससे यह निष्कर्ष निकलता है कि पाठ्यपुस्तकें सार्थक होते हुए भी पाठ रुचिकर नही है। विषय-वस्तु का प्रस्तुतीकरण प्रभावपूर्ण ढंग से नहीं किया गया। पाठ का आकार बहुत लम्बा है तथा पाठ के अन्त मे दिये गये मूल्यांकन प्रश्न कठिन हैं तथापि अधिकांश छात्रो ने अपने मतो के आधार पर व्यक्त किया कि पाठ्यपुस्तकों की विषय-वस्तु एवम् भाषा छात्रों के स्तर के अनुकूल हैं।

4. विद्यालयी समय विभाग चक्र से संबंधित कारण

इससे निष्कर्ष निकलता है कि विद्यालय का समय विभाग चक्र लचीला है, समय विभाग चक्र में छात्रो के अधिगम को दृष्टिगत रखते हुए अंग्रेजी एवम् गणित जैसे कठिन विषयो को भी आरम्भ में नही रखा है तथा कुछ ऐसे अध्यापक भी समय विभाग चक्र में लगे हुए है जोकि छुट्टी पर बने रहे अथवा पूरे साल उनके पद रिक्त बने रहे। तथापि छात्रों ने बताया कि अधिकांश अध्यापक ऐसे थे जोकि एक ही विषय को पूरे साल पढ़ाते थे तथा कालांश का एक भी मिनट व्यर्थ नही करते थे।

5. प्रश्नपत्र तथा परीक्षक से संबंधित कारण

निष्कर्षतः प्रश्न पत्र पाठ्यक्रम से ही आये थे, किन्तु वे छात्रों के स्तर से कठिन थे। प्रश्न पत्र में प्रश्नो की संख्या अधिक थी, प्रश्नो की भाषा लम्बी थी तथा छात्रों की आशाओ के अनुसार परीक्षको ने कम अंक दिये। तथापि प्रश्न पत्र मे स्मृति, बोध एवम् चिन्तन आदि सभी स्तर के प्रश्नों को सम्मिलित किया गया था।

6. घरेलू वातावरण एवम् कक्षा कक्ष वातावरण से संबंधित कारण

परिणामतः विद्यालय कक्षा कक्ष पढ़ाई के उपयुक्त नही हैं। विद्यालयी शिक्षकों का व्यवहार तानाशाही पूर्ण था, इसी कारण शिक्षक न तो छात्रों

को पढ़ने के लिये प्रोत्साहित करते थे, और न ही शिक्षक शिक्षण में नवीन तकनीकी का प्रयोग करते थे। तथापि अधिकांश छात्रो ने कहा कि विद्यालय मे शैक्षिक वातावरण उपलब्ध था, विद्यालयी वातावरण अनुशासित था, विद्यालय में पुस्तकालय एवम् सहायक सामग्री का प्रयोग उचित क्रम मे किया गया। इसके अतिरिक्त 50 प्रतिशत छात्रो ने इंगित किया कि घर में, पढ़ाई का वातावरण था तथा 50 प्रतिशत छात्रो ने इसका विरोध किया।

7. परीक्षा परिणाम को प्रभावित करने वाले मित्र संबंधी तथा अन्य कारण

निष्कर्षतः मित्रो द्वारा पढ़ाई मे व्यवधान डाला जाता है। घर व पड़ोस में शैक्षिक वातावरण नही है। पड़ोस मे अशिक्षित व्यक्तियो का बाहुल्य होने से शोर गुल एवम् लड़ाई झगड़े होते रहते है। परिवारजन आर्थिक अभाव मे नौकरी पर जोर देते है तथापि कुछ छात्रो के मतानुसार परिवार जनों का छात्रो को पढ़ाई में सहयोग मिलता है।

ब

1. विद्यालय में प्रभावपूर्ण व्यक्तित्व वाले शिक्षको की ही नियुक्ति की जाये जिन्हे अपने विषय पर अधिकार हो। वे शिक्षक ही विषय-वस्तु का प्रस्तुतीकरण छात्रो के स्तर के अनुकूल करके उनमे अध्ययन के प्रति रुचि जाग्रत कर सकेंगे।
2. शिक्षक कक्षा कक्ष में शुद्ध उच्चारण, कक्षानुसार स्पष्ट आवाज, कक्षागत व्यवहार, श्यामपट्ट एवम् वांछित सहायक सामग्री तथा शिक्षण में नवीन पद्धतियों का प्रयोग करे।
3. शिक्षक शिक्षण को रोचक व अधिगमशील बनाने के लिये समय-समय पर उद्दीपन व पुर्नबलन का प्रयोग करे।
4. शिक्षक छात्रों के समूह को अपने पाठ की ओर उनके ध्यान को अभिविन्यास (ओरियन्ट) कराने हेतु विन्यास-प्रेरणा (सैंट इन्डक्शन) का प्रयोग करें।
5. शिक्षक छात्रों को अधिक से अधिक गृह कार्य दे तथा उसे उचित समय पर जांचे।
6. शिक्षक दृष्टान्तो के प्रयोग से पाठ्य वस्तु का संक्षेपीकरण करके उसका नवीन पाठ्य वस्तु से संबंध स्थापित करने का प्रयास करें।
7. प्रधानाध्यापक नेतृत्व की क्षमता से युक्त हो तथा विद्यालय प्रांगण मे समय-समय पर पत्र वाचन, वाद-विवाद, सेमीनार व निबंध प्रतियोगिता आदि आयोजित कराता रहे।
8. प्रधानाध्यापक शैक्षिक समस्याओ के समाधान हेतु छात्रो की प्रगति उनके अभिभावको तक पहुंचाता रहे।
9. प्रधानाध्यापक नेतृत्व व अच्छे व्यवहार के द्वारा विद्यालय के वातावरण को दूषित न होने दे।
10. शिक्षक घर व पड़ोस का वातावरण शैक्षिक बनाने के लिये समय-समय पर अभिभावको से सम्पर्क स्थापित करे।
11. निर्धारित पाठ्यपुस्तको मे प्रिंटिंग त्रुटि न हो तथा विषय वस्तु का प्रस्तुतीकरण, सुचित्र व सोदाहरण होना चाहिये।
12. विद्यालयी समय विभाग चक्र छात्रो की अधिगम आवश्यकता के क्रम मे निर्मित किया जाये तथा पूरे साल स्थिर बना रहना चाहिये।
13. अंग्रेजी एवम् गणित जैसे कठिन विषयो के लिये समय विभाग चक्र में एक से अधिक कालांश लगाये जाएं।
14. प्रश्नपत्र छात्रों के स्तर के अनुकूल निर्मित किये जायें, उनकी भाषा सरल, स्पष्ट एवम् बोधगम्य हो। इस हेतु वांछित सुझाव

माध्यमिक शिक्षा बोर्ड, उत्तर प्रदेश को भेजे जायें।

15. बोर्ड द्वारा समय-समय पर शिक्षकों को सूचना दी जाये कि वे उत्तर पुस्तिका में प्रत्येक प्रश्न के उत्तर को पढ़कर उचित रूप में ही अंकन करें व वस्तुनिष्ठ प्रश्नों के सही होने पर उनमे से अंक न काटें।

16. विद्यालयी कक्षा कक्षों में हवा एवम् धू लिये पर्याप्त रोशनदान लगे होने चा ताकि छात्रों को पढ़ने में असुविधा न हो।

17. शिक्षक छात्रों को अच्छे मित्र बनाने के दे प्रोत्साहित करे।

18. शिक्षक छात्रो को घर पर स्वाध्याय के लिये प्रेरित करे।

सन्दर्भ

1. सुखिया, के०पी०, **विद्यालय प्रशासन एवम् संगठन**, विनोद पुस्तक मन्दिर, आगरा, 1986
2. सफाया रघुनाथ तथा शैदा, बी०डी०, **स्कूल संगठन**, धनपतराय एण्ड सन्स, दिल्ली
3. भारद्वाज, दिनेशचन्द्र **विद्यालय प्रशासन**, विनोद पुस्तक मदिर, आगरा, 1975
4. जायसवाल, सीताराम **विद्यालय प्रबंध और स्वास्थ्य**, नन्दकिशोर, वाराणासी 1957
5. कपिल, एच०के०, **अनुसंधान विधियां**, भार्गव प्रकाशन, आगरा, 1981
6. शिक्षा मंत्रालय भारत सरकार, **शिक्षा आयोग (1964-66) की रिपोर्ट**
7. मुखर्जी, एस०एन०, **एडमिनिस्ट्रेशन आफ एजूकेशन इन इंडिया**, आचार्य बुक डिपो, बड़ौदा, 1962
8. अग्रवाल, जे०सी०, **एजूकेशनल एडमिनिस्ट्रेशन, स्कूल आर्गेनाइजेशन एंड सुपरवीजन**, आर्य बुक डिपो, नई दिल्ली
9. स्ट्रीड, एच०सी०, **माडर्न स्कूल आर्गेनाइजेशन**, यूनिवर्सिटी नेशनल प्रेस लि०, लन्दन
10. रेन, पी०सी०, **इंडियन स्कूल आर्गेनाइजेशन**, लांगमैन, ग्रीन एंड कं०, मुम्बई
11. शुक्ला, पी०डी०, **एडमिनिस्ट्रेशन आफ एजूकेशन इन इंडिया**, दिल्ली
12. शर्मा, आर०सी०, **स्कूल मैनेजमेंट**, दिल्ली
13. भटनागर, आर०पी० आदि, **एजूकेशनल एडमिनिस्ट्रेशन**, मेरठ

4	5	6	7	8		
RH_4	RH_3	RH_2	RH			
RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7			
6 C 12 01	7 N 14 008	8 O 16 00	9 F 19 00			
14 Si 28 06	15 P 30 98	16 S 32 06	17 Cl 35 457			
22 Ti 47 90	23 V 50 95	24 Cr 52 01	25 Mn 54 93	26 Fe 55.85	27 Co 58 94	28 Ni 58 69
32 Ge 72.60	33 As 74.91	34 Se 78 96	35 Br 79.916			
40 Zr 91 22	41 Cb 92 91	42 Mo 95 95	43 Tc 99 (?)	44 Ru 101 7	45 Rh 102 91	46 Pd 106 7
50 Sn 118 70	51 Sb 121 76	52 Te 127.61	53 I 126 92			
72 Hf 178.6	73 Ta 180 88	74 W 183 92	75 Re 186 31	76 Os 190 2	77 Ir 193 1	78 Pt 195 23
82 Pb 207 21	83 Bi 209 00	84 Po 210	85 At 211 (?)			

64 Gd 156 9	65 Tb 159 2	66 Dy 162 46	67 Ho 164 94	68 Er 167 2	69 Tm 169 4	70 Yb 173 04	71 Lu 174 99	
96 Cm 242								

Figure 103 The Periodic Table (Based upon Mendeleeff's Classification)

Atomic numbers above symbols of elements, atomic weights below

period, each group of three elements lies midway in a long series. The discovery of the inert gases of the atmosphere made necessary an additional vertical column, which came to be called the zero group. This group is sometimes placed just after group eight and sometimes just before group one. The position is of no importance, since the groups are continuous. We are to think of the table as arranged on a cylinder instead of a sheet. Hence, the zero group lies between groups eight and one, and its position on a flat table depends upon where we cut the cylinder when it is flattened out.

4. The Short Periods

Hydrogen is placed in the first period by itself in the table shown in Figure 103. Sometimes it is placed in group seven directly above fluorine, but more often it is placed above lithium and sodium in group one. Neither position for hydrogen is very satisfactory, because each locates the element in a group containing others that it resembles only remotely. Chemically, it is somewhat more like the metals of group one than like the non-metals of group seven.

Helium is the first element of the *second period* and stands at the top of the *zero group*. Beginning with lithium, which is a typical metal, there is a gradual change in the properties of the elements, as the atomic weight increases, until fluorine, a very active non-metal, is reached. The next element, neon, is unlike fluorine in almost every respect, fluorine is the most active of all elements, and neon is one of the least active. The existence of any compound of neon is doubtful. This element, however, resembles helium very closely — both are inert elements — and in keeping with the principle that the table should group together elements of similar properties, neon is made the second element in the zero group and is placed directly below helium in the table. This is the beginning of the *third period*.

Period 2	He	Li	Be	B	C	N	O	F	
Period 3	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
Period 4									
Row 1	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	(Fe, Co, Ni)
Row 2		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	

When the seven elements next succeeding in the order of atomic weights are placed beneath the corresponding elements of the first horizontal row, it is found that very closely related elements are brought together in each of the columns. Thus, sodium is like lithium, magnesium like beryllium, aluminum like boron, silicon like carbon, phosphorus like nitrogen, sulfur like oxygen, and chlorine like fluorine. The similarities of the elements that form each of these pairs are readily seen when we consider the valence numbers of the elements and the formulas, and also the properties, of the compounds that they form.

$LiOH$	$LiCl$	BeO	$BeCl_2$	B_2O_3
$NaOH$	$NaCl$	MgO	$MgCl_2$	Al_2O_3
CO_2	H_2CO_3	CCl_4	HNO_3	NH_3
SiO_2	H_2SiO_3	$SiCl_4$	HPO_3	PH_3
H_2O	CuO	NaF	HF	
H_2S	CuS	$NaCl$	HCl	

5. The Long Periods

After chlorine, the next element is argon, the third inert element; it represents, therefore, the beginning of the *fourth period*. The next two elements resemble those of the first and second groups of the second and third periods. Thus, potassium resembles sodium, and calcium has many properties in common with magnesium. The next five elements, however, display many differences when compared with aluminum, silicon, phosphorus, sulfur, and chlorine, respectively. These differences are especially pronounced in chromium and manganese, which appear in most respects to belong to entirely different classes of elements than sulfur and chlorine. Whatever resemblances exist are illustrated in such compounds as

$$Na_2SO_4 \quad KClO_4$$
$$Na_2CrO_4 \quad KMnO_4$$

There are no compounds of chromium and

manganese with hydrogen or with metals that correspond to H_2S, HCl, Na_2S, or NaCl, and there are no compounds of sulfur and chlorine that correspond in properties to $CrCl_3$, $MnCl_2$, $Cr(NO_3)_2$, etc. These differences indicate that chromium and manganese have properties more like those of metals, while chlorine and sulfur are in every sense non-metallic elements. The physical differences are also pronounced, chlorine is a gas, and sulfur is a yellow solid, chromium and manganese have the appearance and general physical properties of other metals. Because of these differences, the first elements of the fourth period are written under and a little to the left of the elements above them (Figure 103).

The next three elements (iron, cobalt, and nickel) certainly cannot be placed in the zero, first, and second groups, respectively, because their properties are entirely unlike those of argon, potassium, and calcium. They are placed, therefore, in an eighth group. It is not necessary that three groups be provided for these elements, because they are very closely related, placing them in the same group thus emphasizes certain family relationships. Because it resembles iron more than nickel does, cobalt is placed between iron and nickel, although strict adherence to the order of their atomic weights would place nickel second.[1]

[1] A similar situation, in which the order of the elements as fixed by the order of the atomic weights fails, will be noticed in the positions occupied by potassium and argon. Although argon has the greater atomic weight, to place it after potassium would throw these two elements into groups where they clearly do not belong. These discrepancies, and also a similar one in the positions of iodine and tellurium, reflect somewhat upon the accuracy of the underlying principle of Mendeleeff's classification — *the relation of the properties of the elements and their atomic weights*. The discrepancies, which are here noted, indicate that something is wrong, that the atomic weights are not as sure a basis for classification as Mendeleeff believed. We shall learn in the next chapter that a classification based upon atomic numbers instead of atomic weights removes these difficulties and justifies the positions in the table that we have given to potassium, argon, iodine, cobalt and tellurium.

The elements following iron, cobalt, and nickel are placed in groups one to seven and a little to the right of the elements above them in the short periods. This arrangement places two elements in each group (one to seven) of the first long period, which consists of all the elements from argon to bromine. This period is called a long period, because two rows across the table are required between argon and the next element that resembles it — krypton. The first row of the long period is the *A* series, and the second row is the *B* series. Hence, in all the groups (one to seven) of this period, and of all the periods that follow it, the elements are divided into sub-groups designated by the letters *A* and *B*. The elements of the *B* sub-group resemble those of the short periods — second and third short periods — more closely than do those of the *A* sub-group, except in group one, where potassium, an *A* element, is much more like sodium than is copper, a *B* element. The elements in the first half of a long period from group three through group eight have many common properties including, in some types of compounds, the same valence numbers. These elements are sometimes called the *transition* elements of the period. In the third period the transition elements include those from scandium through nickel.

6 The Periodic Law

Because the arrangement of the elements in the order of their atomic weights causes them to fall into rows or "periods," Mendeleeff stated that *the properties of the elements are periodic functions of their atomic weights*. This statement is called the *Periodic Law*. It calls attention to the recurrence of properties in different elements when the elements are arranged in the order of increasing atomic weight. Thus, the properties of a very active metal occur in lithium, and the same general properties occur again in sodium, potassium, rubidium, and cesium. The chemical inertness of helium occurs again in neon, argon, krypton, and xenon. The periodicity

of properties, as revealed by the periodic classification, concerns physical as well as chemical properties. The elements display a definite periodicity, for example, in such properties as color, melting point, boiling point, hardness, conductivity of heat and electricity, magnetic susceptibility, specific gravity, compressibility, atomic volume, coefficient of expansion, malleability, ductility, and even places and forms of their occurrence in nature. Lothar Meyer first called attention to the periodicity of the physical properties of the elements.

7. Families of Elements

As we have seen, the horizontal rows of elements are called *periods*, and the long periods (argon to krypton, for example) are divided into *A* and *B series*. The vertical rows or columns of elements are called *groups*. These are numbered from 0 to 8, beginning on the left. Each of the groups (except the zero and eighth groups) is divided into two *families*, one containing *A* and the other *B* elements. Thus in group one there are two families of elements. (1) lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium; (2) copper, silver, and gold. The first of these families is called the alkali metals, and the second may be called the silver family. Here the elements of the short periods belong to the same family as the members of the *A* subgroup. In group seven, however, the elements of the short periods belong to the same family as the members of the *B* subgroup. This family consists of fluorine, chlorine, bromine, and iodine — the so-called *halogens*, or "salt-formers."

Other important families are

(1) The alkaline earths, Group Two, *A*.

(2) The nitrogen family, Group Five, *B*.

(3) The oxygen-sulfur family, Group Six, *B*.

(4) The inert gases, Group 0. There are no *A* and *B* members of this group.

8. Another Form of the Periodic Table

A somewhat different arrangement of the elements to show their periodic classification will be found on the inside of the back cover of this book. This periodic table is the same as that shown in Figure 103, page 220. The principal difference in the arrangement is that each of the long periods has been placed in a single row across the table. This arrangement places each family of elements in a different column. We have also placed the inert gases of the zero group on the right-hand side next to the non-metallic elements of group seven. This location seems to be somewhat more logical than the left-hand side of the table where they would be placed next to the most active of the metallic elements.

9. Predictions of Properties of Elements Based upon the Periodic Classification

Many of the properties of an element can be predicted from its period, group, and family. When Mendeleeff introduced his table, many positions were vacant. For example, in the third period the elements which we now know as scandium, gallium, and germanium were not known. Mendeleeff's arrangement required that elements fit into these three positions. For example, the next known element after calcium, in the order of atomic weights, was titanium, which could not be placed in group three, because it did not in any way resemble the elements of that group. It was apparent that the properties of titanium were very much like those of the elements of group four, but if it were placed in that group, a blank was left in group three. Furthermore, the difference between the atomic weights of calcium and titanium was seen to be 7.8, a difference considerably greater than that between other consecutive elements in the table. Likewise, there appeared to be a difference of about 10 in the atomic weights of zinc and arsenic.

The facts enumerated above were the basis of Mendeleeff's prediction that three gaps existed in this portion of the table, and that these would be filled some day by new elements. Mendeleeff named the three hypothetical elements *eka-boron*, *eka-aluminum*,

and *eka-silicon*, the prefix *eka* meaning *after* or *following*. He even went so far as to predict the properties of these elements. Within a few years after his predictions, the three elements were discovered, largely because chemists were encouraged to seek them and to test the accuracy of the periodic classification by proving or disproving the predictions that Mendeleeff had based upon it. The properties predicted for eka-silicon and those actually belonging to germanium, as this element came to be called, are given below for comparison.

Predicted Properties of Eka-Silicon	Properties of Germanium (1886)
Atomic weight 72	72.3
Specific gravity 5.5	5.47
Color, gray	grayish-white
Valence, 4 toward oxygen	4
Oxide, a white solid, XO_2	white solid, GeO_2
sp. gr. 4.7	sp. gr. 4.702
Chloride, XCl_4, volatile liquid	volatile liquid
b. p. below 100°	b. p. 86°
sp. gr. 1.9	sp. gr. 1.9
Acted upon by acids only slightly	Does not react with HCl
Does not react readily with solutions of bases	Does not react with solutions of KOH

Several other properties, which we need not enumerate here, showed an equally satisfactory agreement between prediction and observation. The properties of scandium and gallium were predicted with similar precision. Mendeleeff's table thus survived the tests of prediction and discovery, and in doing so, gained favorable and general recognition.

Late in the nineteenth century, the discovery of the inert gases served as another and a more severe test of the system. These elements constitute a complete group which must be accommodated as a unit somewhere in the table. The original table proposed by Mendeleeff had no place for this new family of elements. All the groups from one to seven, as well as the transitional eighth group were fairly complete and the properties of their elements were well established; this was particularly true of the valences of these elements. Since the inert elements do not combine with others and therefore always possess zero valence, it was evident that they should be placed in a "zero group" located to the left of group one. When this was done, each member of this group was found to fit exactly into the proper position with respect to its atomic weight. Thus helium's atomic weight is just below that of lithium, neon falls between fluorine (19) and sodium (23), krypton (82.9) between bromine (79.9) and rubidium (85.4), and xenon (130.2) between iodine (126.9) and cesium (132.8). Radon falls between numbers 85 and 87, whose atomic weights remain undetermined. The only failure of an inert element to fall in its proper position occurs when we consider the position of argon. The atomic weight of this element is 39.9, while that of potassium is 39.1; hence, strict adherence to the order of increasing atomic weight would place argon after potassium, or in group one. This discrepancy, however, is no more serious than others which occur in well-established groups, and does not weaken materially the arrangement suggested. It does make us question, however, *the use of atomic weights* as the basis of determining the order of the elements in the periodic table.

10. Valence Numbers of Elements in the Different Groups of the Periodic System

The most striking similarity of the elements within a group is seen in their valence numbers. Indeed, this is sometimes the only likeness. The maximum valence of the elements in their oxides increases one unit at a time from group one to group seven. If we express combining capacities in terms of the valence of the hydrogen atom as unity, the sodium atom in group one combines with as much oxygen as the hydrogen atom (Na_2O and H_2O), and its valence number is therefore 1. This is true of the other elements of this group. Thus we have K_2O, Ag_2O, Cu_2O, etc. One atom of an element in the second group combines with as much oxygen as two atoms of hydrogen, and thus we have the oxides of these elements MgO, CaO, HgO, CdO, ZnO, etc. In group three we have B_2O_3, Al_2O_3, etc.; in group four, CO_2, SiO_2, PbO_2, in which the elements combine with as much oxygen as four atoms of hydrogen; in group five, N_2O_5, P_4O_{10}, As_4O_{10}, and others represent the maximum valence number of these elements toward oxygen. In group six, SO_3 and CrO_3 are representative

Group								
0	1	2	3	4	5	6	7	8
								+8
							+7	
						+6		
					+5		+5	
				+4		+4		+4
			+3		+3		+3	+3
		+2		+2				+2
	+1						+1	
Free Element, Valence Number, 0								
							−1	
						−2		
					−3			
				−4				

Figure 104 Valence Numbers and the Periodic Table The valence numbers are those that are most prominent for the elements of each group Not all the valence numbers for all the elements of any group are shown

oxides, and in group seven oxides such as Cl_2O_7, or compounds corresponding to them, indicate that these elements can have a maximum valence number of 7 Among the elements of group eight at least one element, osmium, forms an oxide (OsO_4) in which the valence number is 8 Usually, however, the valence number of the transitional elements is 2, 3, or 4, as in FeO, Fe_2O_3, etc As we begin a new horizontal row (period) in the table, the valence number drops to zero, increasing again one unit at a time in succeeding groups

So far we have considered the valence numbers of the different elements in oxides, in which we may compare their combining capacities with that of hydrogen Many of these elements also combine *with* hydrogen In this respect the valence numbers of the elements in the different groups vary from zero, for the inert gases, to 4 for the elements of group four Thus the formulas of typical hydrogen compounds are NaH, CaH_2, and CH_4 In like manner, the valences with chlorine also increase from zero to 4 as illustrated by NaCl, $MgCl_2$, BCl_3 and $AlCl_3$, CCl_4, etc Beginning with group five, however, the valence with hydrogen decreases one unit per group Thus, in group five, NH_3, and PH_3 are typical hydrides, in group six, H_2O, H_2S, H_2Se, etc , and in group seven, HCl, HBr, and HI are representative

11 Changes of Properties Within Groups

The valence numbers of the elements of the eighth group vary widely, although osmium and ruthenium sometimes have a valence of 8, as we might expect The similarities of these elements are very marked within a given period, but considered as a (vertical) group, the elements differ greatly. Thus, iron, cobalt, and nickel are very closely related, but there is very little likeness between them and osmium, iridium, and platinum

Within a (vertical) group of elements there is a gradual change of properties from top to bottom These changes are by no means as profound or as sharp as are the changes within a period — from left to right In a period the elements change from very active metals on the left to typical non-metallic elements on the right There is also the well-ordered increase in valence (toward oxygen) from one group to the next Within a group, the valence of all the elements is identical, or at least they have *one* valence number in common There is, however, a slight change in the metallic character of the elements within a group This change indicates a tendency of metallic properties to become more pronounced with the increasing atomic weights of the elements Thus, cesium (if we neglect number 87 about which we know very little at the present time) is the most active metal in group one In fact it is the most active metal in the entire system of elements Similarly, bismuth in group five (B) is much more metallic in character than the other elements of this family This difference is especially pronounced if we compare bismuth with nitrogen, the first and lightest member of the family Iodine, in group seven, although a typical non-metal, is the least active of the halogens and in many respects differs much less from the metals than fluorine, chlorine, and bromine Fluorine and chlorine are gases under ordinary conditions, bromine is a volatile liquid, and iodine is a solid Thus, even in a physical sense, iodine is more like the metals than the other elements of its family.

Just as metallic properties within a group increase with increasing atomic weight, conversely it may be said that the elements at the bottom of the different groups are less non-metallic in character than those at the top. Thus, boron, carbon, nitrogen, oxygen, and fluorine are all much more non-metallic in chemical behavior and in their physical properties than are thallium, lead, bismuth, tellurium, and iodine. Fluorine, at the top of group seven, is the most active of all the non-metals. It combines with so many elements and reacts with so many substances that it is extremely difficult to find a container for it when it is produced. Because of its extreme activity in combining with other elements, it tends to remain in the combined state. Hence its production in the free state is also very difficult.

If we draw a line across the periodic table (Figure 103) in a diagonal direction from the upper left-hand corner to the lower right-hand corner, the table is divided roughly into two divisions of elements. Those on the left are the metals, those on the right are non-metals. As might be expected, the elements which lie along or near the diagonal line exhibit the properties of both metals and non-metals. Thus, arsenic and antimony resemble the metals in compounds such as $AsCl_3$ and $SbCl_3$, which are somewhat like the chlorides of sodium and calcium ($NaCl$ and $CaCl_2$). These elements also form compounds such as H_3As and H_3Sb, which are like the hydrides of nitrogen, sulfur, and chlorine (NH_3, H_2S, and HCl). They also form compounds, such as H_3AsO_4 and H_3SbO_4, in which they resemble sulfur in the sulfates (H_2SO_4).

12. Uses of the Periodic Table

The periodic table brings together in the same group elements that possess similar properties. It also displays the gradual changes in properties that occur from group to group within a period (across) and from top to bottom within a group. Such a classification is of inestimable value to the student. It allows the different elements to be studied as a few well-defined groups, or families, rather than as ninety individual substances. For example, an acquaintance with the periodic table allows one to predict, as Mendeleeff predicted for eka-silicon, many of the properties of an element, although one may not previously have studied that element. As an example, we should expect that cesium, since it is in group one and is an *A* element, would form a chloride having a formula ($CsCl$) and properties similar to those of sodium chloride, $NaCl$. Through this system of classification, therefore, our knowledge of all the elements and their compounds is correlated, and the chemistry of each element becomes a part of a well-organized outline including all of them.

Secondly, the system as suggested by Mendeleeff led to more accurate determinations of the atomic weights of the elements than had previously been available. The atomic weights of some of the elements were not accurately known in 1870. Indium, for example, was thought to be bivalent, and because its equivalent weight was known to be about 38, its atomic weight was thought to lie between 75 and 76. The periodic table indicated that this value was not correct, because it would place indium between arsenic (75) and selenium (79.2), where it obviously did not belong. However, there was a gap in the table, as it then stood, between cadmium (112.4) and tin (118.7), and it was seen that the general properties of indium would fit into this group-three position much better than into group six. If indium were placed here, it should have a valence of 3, its oxide should be In_2O_3, instead of InO, and its atomic weight should be 3×38, or about 114, instead of 2×38, or 76. Later investigations of the properties and atomic weight of indium proved that these assumptions were correct. Accordingly, this element was placed in its logical position in the table. Similar corrections were made in the atomic weights of other elements.

The table has also been of great value in checking the properties of the elements; if the data obtained by experiment did not agree with the data that could be predicted from the location of the element in the table, the facts had to be carefully checked.

Lastly, the periodic classification has en-

couraged the search for new elements, because blanks in the table as it was first constructed indicated that certain other elements existed We have already described Mendeleeff's prediction of the three elements that belong below boron, aluminum, and silicon in the table, these and other gaps have been filled The search has slowly narrowed until at the present time it can be stated without serious question that none of the ninety-two positions from hydrogen to uranium remain unfilled More important still is the fact that a place in the table has been found for every element that has been discovered. Although it appeared, at first, to be a purely arbitrary scheme that by chance did bring together elements of similar properties in the same group, the periodic classification has been completely justified by the results that it has yielded

13. Weaknesses of Mendeleeff's Periodic System

Our commendation of the periodic system must not pass, however, without mention of certain weaknesses in it, many of which we have already discussed in connection with various features of the table (page 223) These and others are summarized below

(1) The position of hydrogen is uncertain (page 222)

(2) Some elements must be shifted from the positions to which they would be assigned by strict adherence to the order of increasing atomic weights This shift is necessary in order to bring such elements into groups with other elements which they resemble and to avoid placing them in groups whose members they do not resemble in chemical behavior or, in some instances, even in physical characteristics (page 223)

(3) Mendeleeff's classification places some elements in groups to which they properly belong only if a minor valence, and perhaps other somewhat unusual properties, of the element are considered Thus, copper in group one does have a valence of one toward oxygen, one of its oxides has the formula Cu_2O, and the corresponding chloride is CuCl But the more common and important compounds of copper are those in which this element has a valence of two — CuO, $CuCl_2$, etc Many of the elements have more than one valence toward oxygen Thus, there are two oxides of carbon, five of nitrogen, two of mercury, two of sulfur, etc The position of each of these elements in the periodic system, of course, emphasizes but one of these valences and but one set of corresponding compounds

Some families contain members that resemble elements in other groups more than those of their own group Mercury of group two and copper are probably more closely related than are copper and gold, both of which are in group one

(4) A large group of very closely related elements — the rare earths — must be placed in the table between cerium and hafnium To accommodate these, the form of the lower part of the table must be altered considerably They are usually omitted from the table proper and placed in a group by themselves at the bottom

(5) There is no relation between the periodic classification and other methods of classifying the elements The metallic elements of the activity, or electrochemical series, follow no order which can be traced in the periodic table, they are scattered here and there throughout this table Furthermore, the schemes of analysis of substances containing different metals call for the separation of these elements into certain well-defined groups In some of these groups the metals are, for the most part, those that belong to the same group in the periodic classification This is true particularly of the analytical group that includes sodium and potassium and the group containing calcium, barium, and strontium In others, the metals are scattered throughout the table One such group, for example, contains such widely separated metals as copper, cadmium, bismuth, and mercury, another contains lead and silver, and still another brings together for detection iron, aluminum, manganese, zinc, and chromium

Mendeleeff's classification of the elements was based upon the simple principle of arranging the elements in the order of increasing atomic weights This principle, however, does not explain the table — it does not show why the elements, when so arranged, fall into periods and groups Mendeleeff himself had no explanation of the table and was of the opinion that there was no suitable ex-

planation so far as was known at that time No one knew any way of explaining, for example, the fact that atoms of sodium have many properties similar to those of potassium but few, if any, similar to those of chlorine Also, there was no clue that even suggested an explanation of the gradual changes from group to group within a period or from top to bottom within a family It was evident, certainly, that atomic weights alone could not explain all the similarities and differences, because sometimes the order of atomic weights had to be abandoned in order to place some of the elements in the group to which they belonged

Many of the apparent defects of the periodic classification have been explained, and others have been corrected, as we shall show in the next chapter, by using atomic numbers instead of atomic weights as the basis of classification With all its defects the periodic table has served so well and has proved so accurate in many ways that such weaknesses as have been described scarcely can detract from the profound respect with which one must regard it No other principle or theory has done so much in producing a systematic classification of chemical knowledge

Review Exercises

1 Explain the following terms as they are used in describing parts of the periodic table period, *A* and *B* series, group, family

2 State the Periodic Law Show that it is not entirely valid as Mendeleeff formulated it

3 How do the properties of the elements change (*a*) from left to right and (*b*) from top to bottom in the table (1) with regard to valences toward oxygen, (2) with regard to valences toward hydrogen, and (3) with regard to metallic characteristics?

4 What are some of the weaknesses of Mendeleeff's classification?

5. What does the periodic system suggest concerning the nature of atoms?

6 How has the periodic classification aided in the development of chemistry?

7 From their positions in the periodic table, predict the formulas of oxides of the following elements Mo, W, Si, Sn, Sb, Te, and Ra

8 Would you expect the chloride of silicon to resemble NaCl more closely than it does CCl_4? Explain

9 Which element, iodine or chlorine, should combine more readily with sodium? Explain

10 Which element, nitrogen or bismuth, should combine more readily with chlorine? Explain

11 From its position in the periodic table, predict the properties of sulfur as compared to those of oxygen

12 Of the three elements calcium, strontium, and barium, which should occupy the highest position in the activity or electrochemical series? Explain

13 What atomic weights would you predict for elements 85 and 87?

14 Would you expect tellurium and selenium to resemble sulfur more closely than they resemble chromium? Explain

15 Of the three elements, sulfur, mercury, and tin, which would you predict is most likely to form a hydroxide that can act as an acid? Explain

References for Further Reading

Findlay, A , *A Hundred Years of Chemistry*, chaps 3 and 10

Harrow, B , *Eminent Chemists of Our Times*, page 19

Jaffe, B , *Crucibles*, chap XI

Martin, G , *Modern Chemistry and Its Wonders*, chap V New York D Van Nostrand Company, 1915

Moore, F J., *History of Chemistry*, chap XVI

Tilden, Sir W A , *Famous Chemists*, chap XIX

Weeks, M E , *Discovery of the Elements*

Periodic System *J Chem Ed* , **1**, 173 (1924), **2**, 85, 107, 381, 464 (1925), **3**, 542, 1059 (1926), **5**, 57 (1928), **8**, 2052 (1931), **9**, 1593, 1605, 1625 (1932), **11**, 27, 288 (1934), **12**, 265, 475 (1935), **20**, 77 (1943), **21**, 111 (1944)

16

X-RAY SPECTRA, ATOMIC NUMBERS AND THE STRUCTURES OF CRYSTALS

Nature reveals the same wide grandeur in the atom and the nebula, and each new aid to knowledge shows her vaster and more diverse, more fruitful and more unexpected, and, above all, unfathomably immense

PERRIN

1 Introduction

Atomic numbers and the methods used to determine them are discussed in this chapter in order that we may complete the study of the periodic classification of the elements that we began in the preceding chapter We shall find that a classification based upon the atomic numbers of the elements is more satisfactory in some respects than Mendeleeff's classification, which was based upon atomic weights

We shall also discuss in this chapter the structures of crystals, because the methods used to study crystals and to determine atomic numbers are very similar Both involve the effects of crystals upon X-rays

2 X-Rays

An electric current will pass through a gas contained in a tube in which the pressure is very low A tube of this kind is shown in Figure 105, in which *A* and *C* are the anode and cathode, respectively As the discharge occurs, the gas within the tube emits light, and certain "rays" appear to stream off the cathode These are not true rays like light; experimental evidence indicates that they consist of very small, negatively charged particles, which travel in straight lines with enormous velocities They are called *cathode rays* (page 258) The particles of which they are composed are electrons. In 1895, Roentgen discovered that these "rays" have a peculiar effect upon the glass walls of the tube and upon other articles which they strike Thus, in Figure 105, the rays are made to strike a target, which is made of some metal Wherever the cathode rays strike, a disturbance is produced and is transmitted, as radiant energy, from the point of origin through space with the same velocity as visible light These rays differ from visible light in many respects, however For one thing, they are much more penetrating Technically speaking, they are made up of shorter wave-lengths than rays

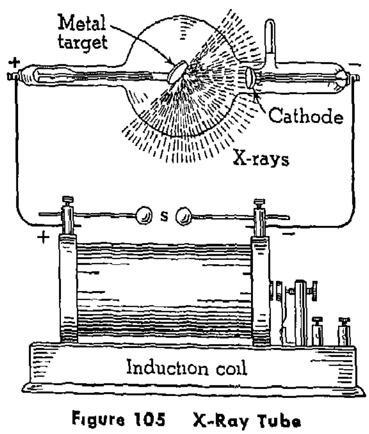


Figure 105 X-Ray Tube

of visible light. They are invisible to the eye, but like visible light they affect the photographic plate and in a far more effective manner than visible light. They are commonly called *Roentgen rays* or *X-rays*.

Because of their greater penetrating power, X-rays pass through substances that are opaque to visible light. Thus, a photographic plate wrapped in several thicknesses of black paper is unaffected by exposure to visible light but is affected by X-rays in a pronounced manner. The use of X-rays in revealing fractured bones of the body, and in other diagnostic treatments, depends upon the relative ability of different parts of the body, such as bones and flesh, to absorb, or stop, the rays. The rays are also stopped by thin sheets of metals, such as lead.

Light and other forms of radiant energy can be considered as wave motions, like the waves which are produced by the dropping of a stone into water. In the case of water waves, a whole series of crests and troughs are produced and the wave travels out in ever-widening circles. We may think of light and X-rays as similar waves which travel out through space from some point of disturbance in an expanding spherical shell. These waves may be considered as also having crests and troughs. The distance between two successive crests is a *wave-length* (Figure 106). Light and other forms of radiant energy also are said to differ in frequencies, the smaller the wave-length, the greater the frequency. This means that there will be more wave-lengths per centimeter, in the direction in which the wave is moving, for small wave-lengths than for larger ones.

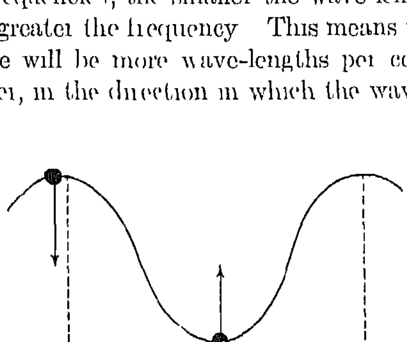


Figure 106. A Wave of Light or X-Rays is Thought to be Somewhat Like a Water-Wave

The distance from one crest to the next is a wave-length

SPECTRA OF VISIBLE LIGHT AND X–RAYS

In studying many of the elements and their compounds the chemist makes frequent use of data obtained by determining the wave-lengths or frequencies of the light emitted by different substances when they are made luminous, i.e., when they are heated to a temperature at which they emit light. In later chapters, we shall have occasion to refer to this subject again. Just now, we are interested in the wave-lengths and frequencies of the X-rays emitted under suitable conditions by different elements and their compounds. To understand the methods used in determining the wave-lengths of X-rays we shall find that a brief description of the methods used in the study of visible light will be helpful.

3. The Spectroscope

Sometimes the chemist finds that he cannot use ordinary chemical methods to identity certain elements or their compounds. For example, the inert gases of the atmosphere, which form few if any compounds, cannot be identified by their chemical reactions. Instead, the chemist in studying them must use a device borrowed from the physicist and called the *spectroscope*. This is an instrument which breaks up a beam of light from any source into its various colors, or wave-lengths. A common form of spectroscope contains a glass prism which resolves a beam of light into its different components. Another form employs a diffraction grating which consists of a number of lines ruled closely together on a glass plate. We shall briefly describe the action of the former.

Ordinary, or white, light is made up of all different colors — red, orange, yellow, green, blue, and violet. Each of these colors

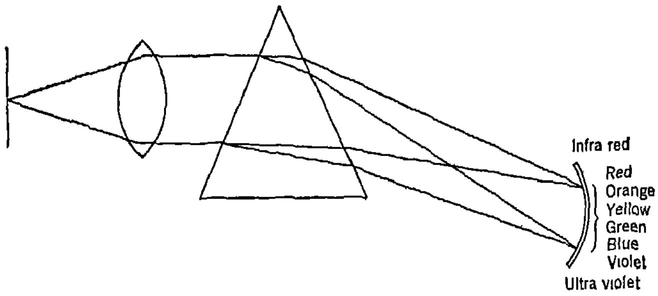


Figure 107. Production of a Spectrum by Means of a Prism

consists of light waves of several different lengths (Figure 106) When the beam is passed through a prism (Figure 107), each kind of wave is bent or *refracted* in a definite manner, and the different waves are refracted to different extents Red light is refracted least, violet most, and the other colors to an intermediate extent In the spectroscope, the beam of light enters A (Figure 108) through a narrow slit, which is located so that it is parallel to the axis of the prism After refraction, the different colors of light give numerous images of this slit, when they fall upon a screen which is placed in the proper position with reference to their path after deflection Or, if we substitute an eyepiece (*B*) for the screen, the different images of the slit appear to the eye as bright lines on a dark field. We speak, therefore, of the *lines of the spectrum* For white light the series of lines is complete — all colors are represented — and the spectrum is said to be continuous The spectroscope usually has another tube (*C*) containing a scale that is observed when one looks through the eyepiece The different lines of the spectrum are scattered out along this scale If the same scale is used, and if it is fixed in position, any one line can be identified in any spectrum by its location on the scale

4. Spectra of Light Emitted by Luminous Materials

White light may be produced by heating any solid to incandescence, consequently, light from such sources gives *continuous spectra*. *Discontinuous spectra* are obtained from the light emitted when salts of the metals are volatilized in a flame, or when gases of different kinds are subjected to an electrical discharge under low pressures The light from such sources is resolved into spectra that contain only certain bright lines These lines are characteristic of the elements contained in the salts which are volatilized or are present in the gases subjected to the

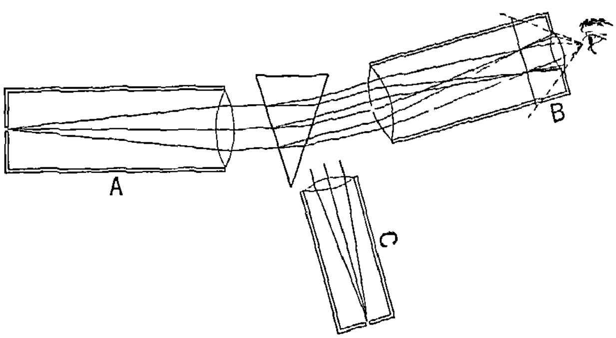
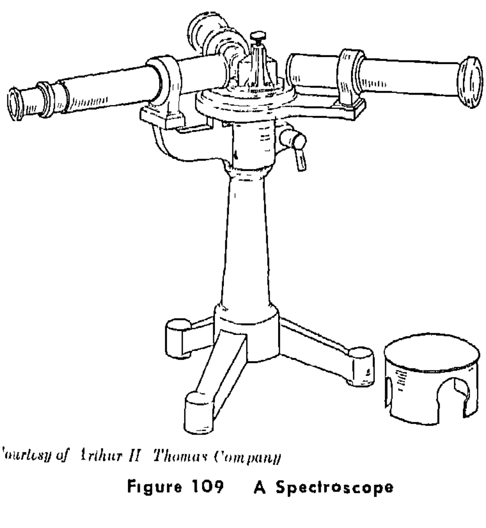


Figure 108. The Essential Parts of a Spectroscope

electrical discharge It is possible, therefore, to identify an element by means of the spectrum of the light which it emits

The common method of causing the metals to emit light, so that their spectra may be produced, consists in heating small quantities of their salts (usually the chlorides because they as a rule are most volatile) on a platinum wire in the flame of a Bunsen burner The burner is placed before the spectroscope in a position so that the light from the flame will pass through the slit The beam of light selected by the slit falls upon the prism, there it is analyzed and the spectrum is observed through the eyepiece To secure the higher temperatures sometimes required to volatilize certain substances, the electric arc may be used The carbon electrodes of the arc may be hollowed out on the end to make small cups in which the substance to be volatilized is placed The arc flame may reach a temperature of about 3000° C The light from this source gives an *arc* spectrum The terminals of an induction (spark) coil may also be coated with the substance to be volatilized The light from this source gives a *spark* spectrum Flame, arc, and spark spectra differ in the number of lines which can be observed in each A substance that shows some of the characteristic lines of the spectra of its constituent elements when heated in a flame will reveal more lines when its spectrum is determined by the arc and spark methods

Gases are usually made luminous by discharging electricity through them under a pressure of about 1 mm The tubes are sealed after the re-



Courtesy of Arthur H Thomas Company

Figure 109 A Spectroscope

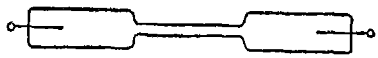


Figure 110. A Plücker Tube

moval of air and the introduction of very small quantities of the gases to be studied Two electrodes (platinum wires) are sealed through the walls, one wire at either end of the tube The central portion of the tube is usually constricted until it is of capillary dimensions (Figure 110) This is the so-called Plucker vacuum tube.

The tube is placed before the spectroscope, and the light emitted by the gas in the capillary portion of the tube is passed through the slit The lines of the spectrum obtained from this source depend largely upon the nature of the gas in the tube The color of the light in the tube and the character of the outstanding lines in the spectrum differ, however, for the same gas with the pressure in the tube and with variations in the nature of the electrical discharge, e g , whether it is intermittent, continuous, oscillating, etc

5 Absorption Spectra

If a substance which is either in the gaseous state or in a solution (light must pass through it) is placed between the slit of the spectroscope and some source of white light, an *absorption* spectrum can be obtained. Instead of a continuous spectrum, certain lines, depending upon the nature of the absorbing medium, fail to appear and are represented by black lines (absence of color). These are called *absorption lines* The positions of the black lines in the absorption spectrum of a substance correspond exactly to the bright lines of the spectrum which the same substance produces when it is made to emit light Thus, certain black lines appear when the light from the sun is analyzed These are called *Fraunhofer* lines and are the result of the absorption of certain waves by the gaseous substances contained in the sun's atmosphere By studying these absorption lines it has been possible to identify the elements producing them, and hence the character of the atmosphere surrounding the sun Helium, for example, was recognized as an element in the sun long before it was discovered on the earth. Certain absorption

lines were observed in the spectrum of the light from the sun. These lines could not be identified in the spectra of any of the elements known on the earth, and were said, therefore, to be produced by an element which existed only in the sun or its atmosphere Later, the element was discovered on the earth and was identified by the lines in its emission spectrum, which corresponded exactly with the absorption lines previously observed in the sun's light

6 The Complete Spectrum

Visible light, as shown in Figure 111, includes only a small fraction of all the known wave-lengths of radiant energy The complete spectrum includes longer wave-lengths, such as those of infrared radiation, and the shorter wave-lengths of ultraviolet light and X-rays The ordinary spectroscope can be used to resolve a beam of visible light into its different wave-lengths, but it cannot be used for other parts of the spectrum We shall now turn our attention to the method used to produce X-ray spectra

7. X-Ray Spectra of the Elements

In 1914, Moseley found an important relationship between the atomic number of an element and the wave-lengths of the X-rays emitted by the element when it is bombarded by cathode-ray particles (electrons) in an evacuated tube To analyze the X-rays emitted by an element, i e , to determine the spectrum of these X-rays, Moseley selected a narrow band of X-rays by means of a slit in a box made of sheets of lead and enclosing the tube This small band or pencil of rays was allowed to fall upon a face of a crystal, which acted in the same manner upon the beam of X-rays as a diffraction grating does upon light A grating consists of very closely ruled parallel lines upon a glass plate Such a grating breaks up a beam of light into its constituent colors, or wave-lengths, thus producing a spectrum In order to produce a spectrum the lines of the grating must be properly spaced, this requires that the distances between successive lines must bear the correct relation to the wave-length of the light which passes through the openings, or slits, between the lines of the grating In general, the distance between successive slits must be of the same order of magnitude as the length of the light waves When this condition is fulfilled, a series of dark and light lines appear on a screen placed on the opposite side of the grating from the source of light The dark lines, denoting the absence of light of any kind, are caused by the interference of the waves which spread out in spherical shells from the slits between the lines The bright lines are produced when reinforcement of one wave by another occurs By interference we mean that waves from different slits meet trough to crest, such waves extinguish each other By reinforcement we mean that the crests of different waves coincide The exact positions at which the reinforced waves will strike a screen on the opposite side of the grating from the source of the light depends upon the wave-length of the light Different wave-lengths will show reinforcement at different positions with the same grating This means

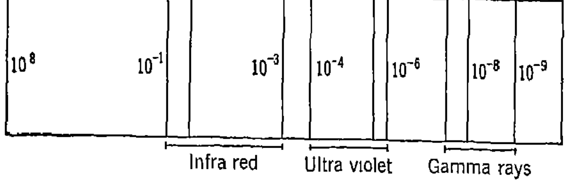


Figure 111 The Complete Spectrum
Numbers refer to wave-lengths (in mm)

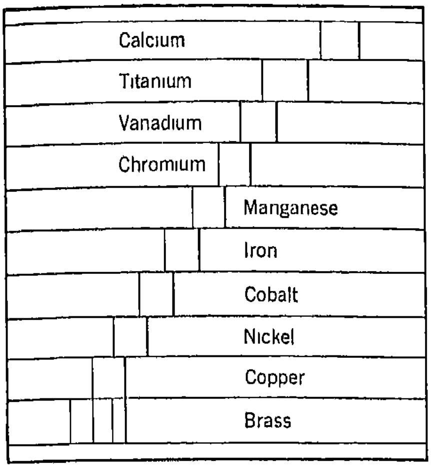


Figure 112 X-Ray Spectra Showing the Decrease in Wave-Length (toward the left) as the Atomic Numbers of the Elements Increase

that the rays of red light will appear at one position on the screen and blue at another In this way a spectrum of light is obtained

The wave-lengths of X-rays are so small in comparison to those of visible light that lines cannot be ruled sufficiently close together on a grating to produce an X-ray spectrum The situation is much like the attempt to produce a spectrum of ordinary light by passing it through a grating consisting of lines a foot apart, or, let us say, trying to produce the same effect by means of a picket fence

In 1912, Laue found that a crystal can be used to diffract, or break up, a beam of X-rays into individual wave-lengths in the same manner that a ruled grating diffracts visible light This showed that the particles of a crystal are arranged in definite planes and lines, and that these are very close to one another The rows of atoms, or other particles, in a crystal act in a manner similar to the ruled lines of the diffraction grating The beam of X-rays is thus resolved by the crystal into its different wave-lengths, and we say that an X-ray spectrum is produced.

8 Determination of Atomic Numbers of Elements from Their X-Ray Spectra

Moseley analyzed the X-rays which result when different elements are subjected to bombardment by cathode-ray particles and thus are made to serve as the source of rays He found that the spectra of the elements show certain characteristic differences The same lines, or pairs of lines, appeared in the spectrum of the rays produced by successive elements, as these were studied in the order of their atomic numbers The wave-lengths, or frequencies of these characteristic lines,

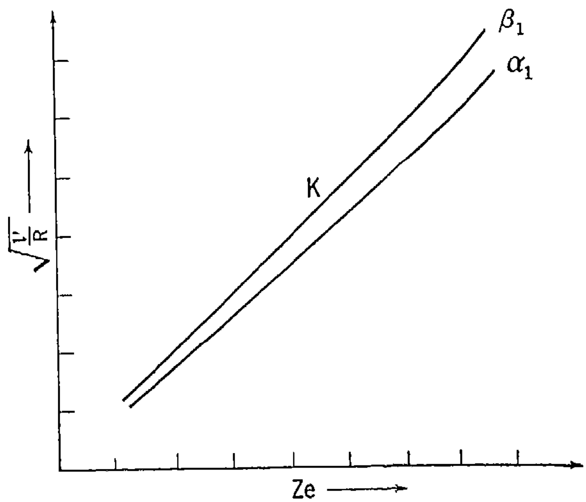


Figure 113 The Relation Between the Frequency of X-Ray Spectral Lines and the Atomic Numbers (Ze) of the Elements that Produce the X-Rays

The frequencies used here are those of the α_1 and β_1 lines of a series (K) in the X-ray spectrum.

however, were found to vary in a regular fashion from one element to the next (Figure 112). When Moseley plotted against the atomic weight the frequency or wave-length of a particular line that appeared in the X-ray spectra of many elements, he found only an approximate relationship The points when connected gave an irregular line It tended always in the same direction, but it was not straight He then plotted the square roots of the frequencies against the atomic numbers of the elements This gave an almost straight line (Figure 113), which showed that the X-rays emitted by an element depend upon the atomic number of the element rather than upon the atomic weight If the wave-length, or frequency, of this same line can be determined for an element, then the atomic number of that element can be determined directly from the curve This method has often been used in the identification of some of the elements.

9. Atomic Numbers and the Periodic System

The classification of the elements in the order of their atomic numbers, as determined by Moseley's method, has certain advantages over the classification based upon atomic weights In the first place, the elements, when so classified, fall into position in the groups to which they belong No exceptions, such as were made in the positions of argon and potassium in Mendeleeff's table, have to be made In the second place, the number of elements between hydrogen and uranium is definitely fixed There can be only 90 elements within these limits Blanks in the system were rapidly filled after Moseley's method of identifying an element by its X-ray spectrum was developed Within a few years after Moseley's untimely death in 1914, hafnium, masurium, rhenium, and illinium were discovered by means of their X-ray spectra and their atomic numbers were shown to correspond to four places in the periodic table which previously had been vacant

All the isotopes of an element have the same atomic number but different atomic weights This is evident, of course, since there are only 92 atomic numbers (from hydrogen to uranium) It would be impossible, therefore, for the ten isotopes of tin (No 50) to have different numbers If ten different numbers for this element were possible, nine of these isotopes would be placed in groups where, because of physical and chemical properties, they evidently do not belong Furthermore, the X-ray spectrum of an element which may consist of several isotopes settles this matter beyond any question Each element, regardless of the number of its isotopes, gives but one spectrum and has, therefore, but one atomic number. Isotopes may have different numbers of neutrons in the nuclei of their atoms, but the number of protons is the same for all the isotopes of an element

From a consideration of the atomic numbers of the elements and their periodic classification we can make one interesting and important conclusion There is no periodicity or recurrence of nuclear charges as there is of physical and chemical properties The properties vary from one element to the next through a period of the periodic system and then are repeated with slight differences for the elements of the next period The nuclear charge, on the other hand, varies by one unit from one element to the next straight through the entire table We must look, therefore, for some explanation of the periodic feature of the properties of elements in the structure of the atom outside of the nucleus Here we should find recurrences of some structural feature which corresponds to the recurrence of properties among the elements

10 Restatement of the Periodic Law

In the light of what has been said in the preceding section, the Periodic Law (page 223) should be restated as follows *The properties of an element are a periodic function, not of its atomic weight, but of its atomic number.* This means that as we pass from one element to another in the periodic system,

the nuclear charge increases by one unit at a time The charge of the nucleus depends upon the number of protons in it, and the change in nuclear charge shows that this number increases by one as we pass from one element to the one next following it Thus, the hydrogen atom (atomic weight, 1 008) has a single proton in the nucleus The nucleus of the helium atom contains two protons, but its mass is approximately four times the mass of a proton, it also contains two neutrons, since the element's atomic number is 2 The next element, lithium, exists in two isotopic atomic forms These have masses of 6 and 7, respectively The nuclei of both kinds of lithium atoms, however, have the same nuclear charge, since there is but one possible atomic number for the element This number is 3 Hence, the nucleus of the atom of mass 6 contains three protons and three neutrons, the atom of mass 7 contains three protons and four neutrons *The atoms of isotopes have different masses but the same nuclear charge* Isotopes, therefore, have the same atomic number Since the isotopes of an element are practically identical except for atomic weight, the dependence of the properties of an element upon atomic number rather than upon atomic weight is obvious The periodic classification of the elements shown in the Periodic Table on the inside of the back cover of this book is based upon atomic numbers

THE STRUCTURES OF CRYSTALS

11 Introduction

In determining the atomic numbers of the elements, Moseley used a crystal for which the spacing between atomic planes was known From this distance and from the angles at which reflections of the different X-ray waves were obtained, he calculated the wave-lengths of X-rays originating in the atoms of different elements Now this method can also be used to determine the spacing between different sets of planes in a crystal, if a single (monochromatic) X-ray wave-length is employed, and if the crystal is rotated about some axis in order that the beam of X-rays will fall upon different sets of planes at the proper angle for reflection Before attempting to describe the structures of crystals as determined by their diffraction of X-rays, let us describe briefly their external forms

12. The Forms of Crystals

As already suggested we believe that the particles composing a crystal are arranged in orderly lines and planes The external forms of crystals first indicated this to be true Every crystal has a definite form which can be described in geometrical terms It is bounded by plane surfaces called *faces* These make characteristic angles with one another and are arranged in an orderly fashion with respect to certain lines which can be drawn through the crystal These lines represent the crystal's *axes* The axes of the crystal in Figure 114 are represented by the heavily shaded lines that are drawn perpendicularly to the faces of the cube

Crystals are classified into six groups, depending upon the relative lengths and the arrangement of their axes The six fundamental systems of crystals are shown in Figures 114–119, and are described below

(1) Regular, cubic, or isometric system (Figure 114). These crystals have three axes of equal lengths at right angles to one another

(2) Tetragonal system (Figure 115) These have three axes at right angles to one another, but with one axis of different length from the other two

(3) Orthorhombic system (Figure 116) These have three axes, of which no two are of equal length, but all are at right angles to each other

(4) Hexagonal system (Figure 117) These have four axes, three of which are in one plane and make angles of 60° at their point of intersection, and a fourth at right angles to these three

(5) Monoclinic system (Figure 118) These have three axes of any relative lengths, one axis

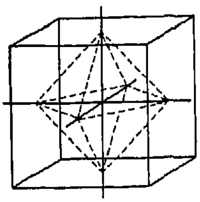


Figure 114 Regular System

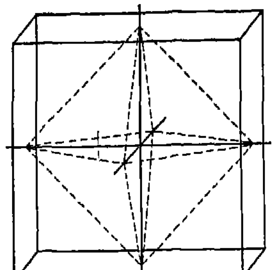


Figure 115 Tetragonal System

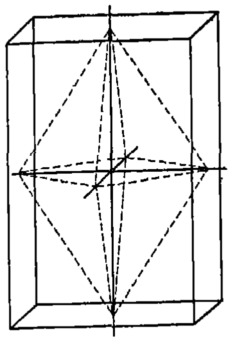


Figure 116 Orthorhombic System

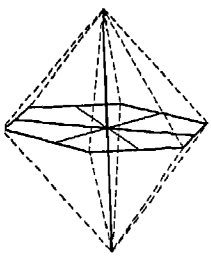


Figure 117. Hexagonal System

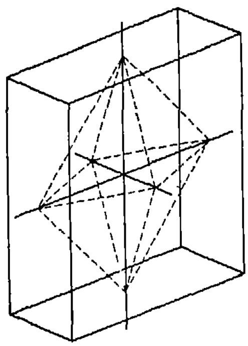


Figure 118 Monoclinic System

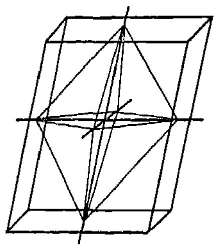


Figure 119 Triclinic System

is inclined at an angle of 0°–90° to one of the other axes, but each of these is at right angles to the third

(6) Triclinic system (Figure 119) Three axes of these crystals have any relative lengths, and each axis is inclined toward the other two

The system to which the crystals of a given substance belong is as characteristic of that substance as its other properties The shape and appearance of the crystal may vary, but these variations do not mean that the fundamental crystalline character is different for different exterior forms Sodium chloride, for example, may crystallize as cubes or as octahedra (Figure 114), but both of these forms belong to the regular system of crystals There are many different crystal-forms, but all of them can be properly classified in the six fundamental systems described above

Different substances that crystallize in the same system and form crystals that have axes of the same relative lengths and inclined at the same angles are said to be *isomorphous* On the other hand, the same substance does not always crystallize in the same system Carbon, for example, crystallizes as diamond in the regular system and as graphite in the hexagonal system Sulfur forms both monoclinic and orthorhombic crystals These modifications are called *allotropic* forms of the substance

13 The Crystal Lattice as Determined by X-Rays

When a monochromatic (one wave-length) beam of X-rays falls upon the upper face (Figure 120) of a crystal of sodium chloride, the beam is reflected at a definite angle,

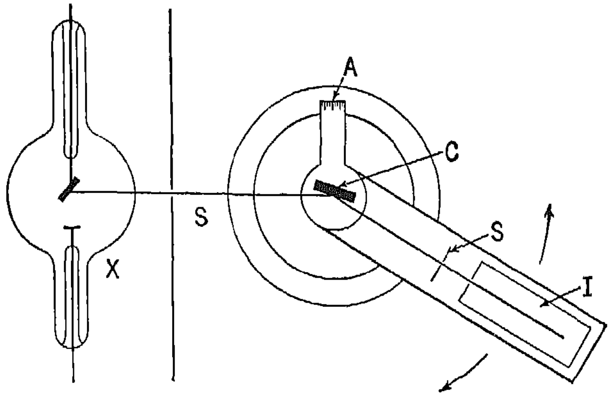


Figure 120 Apparatus Used to Study the Structures of Crystals by Means of X-Rays

The X-rays are produced in the tube X, pass through the slit S, and fall upon the crystal C. Here they are reflected by planes of atoms. The direction of the reflection is found by moving I through the arc of a circle around C. When it is in the correct position the reflected beam of X-rays enters I and ionizes the gas that it contains. The angle of reflection is then read on Scale A.

which can be measured. From the magnitude of this angle and the wave-length of the X-ray, the spacing of the planes parallel to this face can be determined. When the crystal is rotated about one axis, so that the beam becomes incident to another face like the first, reflection is obtained at exactly the same angle, indicating that the spacing between the planes parallel to this face is the same as that between the first set. A similar result is obtained each time the crystal is rotated through 90° about the same axis. If the crystal is rotated about some other axis, as for example the axis that may be drawn from one corner of the cube diagonally through the cube to another corner, some other set of planes (Figure 121) may be made to reflect the beam. The magnitude of the angle at which this reflection is observed shows that the spacing is different, and from the magnitude of the angle the spacing can be determined. Information of this kind makes possible the assignment of definite positions to the atoms, or other particles, of which the crystal is composed. These positions lie at the points where the different atom-bearing planes of the crystal intersect. An orderly pattern of the particles arranged in three dimensional space is thus determined for a given crystalline substance. This pattern, or array, is called a *crystal lattice*, or it is sometimes called a *space lattice*. The smallest portion of the crystal that reveals the complete lattice pattern is called a crystal unit. For an illustration of what is meant by a crystal lattice, we may refer to Figure 125 or 126. In a sense, we may think of different lattices as different methods of piling spheres together, provided that it is correct to think of atoms or molecules as spheres.

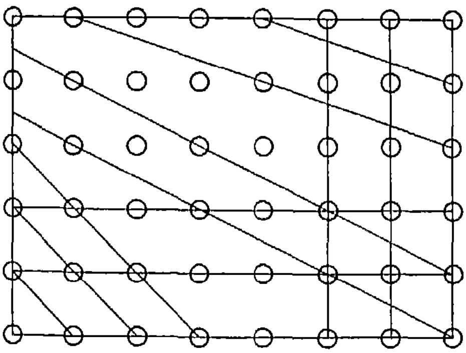


Figure 121 Some of the Sets of Planes in a Crystal that will Reflect a Beam of X-Rays

The planes of each set are separated by a definite distance between planes and, therefore, each set of planes will reflect the beam at a definite angle.

The method described above for the study of crystalline substances was developed by W. H. Bragg and W. L. Bragg. An earlier

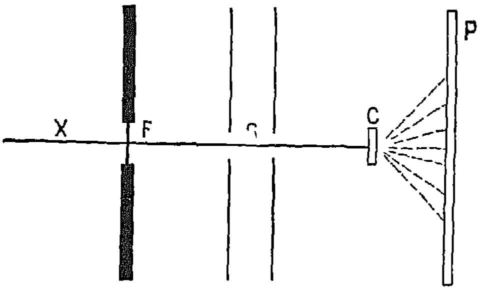


Figure 122 Laue's Method of Studying the Structures of Crystals

The beam of X-rays (X) strikes the crystal C and passes through it. In doing so it is diffracted by many sets of planes, each set causing a diffracted ray to strike at a different point on the plate (P).

method was suggested by Laue. By Laue's method a beam of X-rays is *passed through* a crystal and eventually *strikes a photographic* plate (Figure 122). Many different sets of planes diffract the X-ray beam, each set of parallel planes producing its own diffraction spots on the photographic plate. The distance and direction of the spots from the center depend upon the inclination of the planes with reference to the direction of the beam's path, and they depend, also, upon the spacing between parallel planes. The dark spots on the plate represent the different directions in which reinforcement of the beam occurs. The plate is not affected at other points, because interference destroys the X-rays in these directions. The symmetrical arrangement of spots in the photograph corresponds to a similar symmetry of planes within the crystal.

14. Crystal Structures

The structures of crystals of many metals, non-metallic elements, natural substances, and chemical compounds such as sodium chloride and magnesium oxide have been studied by the methods described above. Upon the basis of the kinds of particles that act as the structural units and the nature of the forces that bind the particles together, crystals may be classified as follows: (1) atomic, (2) molecular, (3) metallic, (4) ionic.

In *atomic crystals* single atoms are the units, and these are bound together by forces similar to those between the atoms of covalent compounds, i.e., by the sharing of electron pairs. Carbon forms crystals of this kind. *Molecular crystals*, as the name implies, consist of molecules of some element or compound held together by forces of the same nature as those which produce cohesion and attraction among the molecules of a liquid or a gas (page 100). Solid chlorine, Cl_2, carbon dioxide, water, and many organic compounds form crystals of this kind. In general, metals form crystals in which the valence electrons of the atoms (page 58) are scattered throughout the crystal's structure and serve to bind the positively charged metallic ions together. Having lost their free, or valence, electrons, the metallic atoms of the crystal are positive ions rather than electrically neutral atoms. Crystals of this kind are called *metallic*

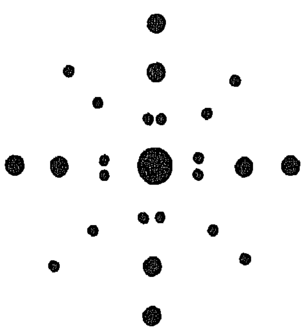


Figure 123 A Pattern of Spots Obtained on the Photographic Plate (P) of Figure 122

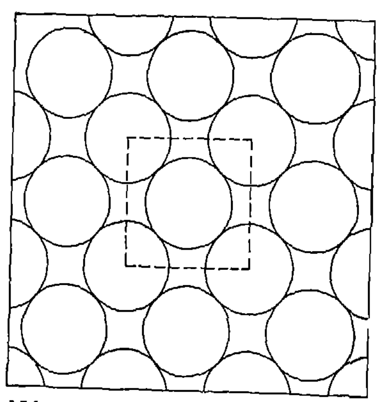


Figure 124 A Face of a Face-Centered Crystal Pattern, Showing the Packing of Atoms

crystals. *Ionic crystals* are illustrated by the crystals of sodium chloride, which are described below. These crystals are composed of ions arranged in many different geometrical forms, one of which is the lattice of sodium chloride.

15. Types of Crystal Lattices

The atoms, molecules, or ions that compose the lattices of crystals are arranged in many different patterns, depending upon the size of the particles, their structures, and the nature of the valence forces that bind them together. A few of the different kinds of lattices are shown in the sketches on this and the following pages. Copper, silver, gold, and several other metals crystallize in a variety of the regular system called the *face-centered* lattice (Figure 124). This drawing represents the packing of atoms in a large crystal; the space lattice — or crystal unit — is indicated by dotted lines and is also shown in Figure 125. Most of the metals that are ductile and easily beaten or rolled into thin sheets crystallize in the face-centered lattice pattern. The malleability and ductility of metals depend, of course, upon the ease with which the atoms of their crystals can slip over one another under pressure. In crystals that are based upon the face-centered lattice, planes of atoms may slide or slip over and past other planes without actual fracture of the crystal. Magnesium, zinc, and certain other metals form crystals based upon the *hexagonal* lattice (Figure 126). The face-centered and hexagonal lattices represent very close packing of atoms in crystals. Some metals, such as sodium and potassium, crystallize in the *body-centered* type of lattice (Figure 127), in which the packing of the atoms is

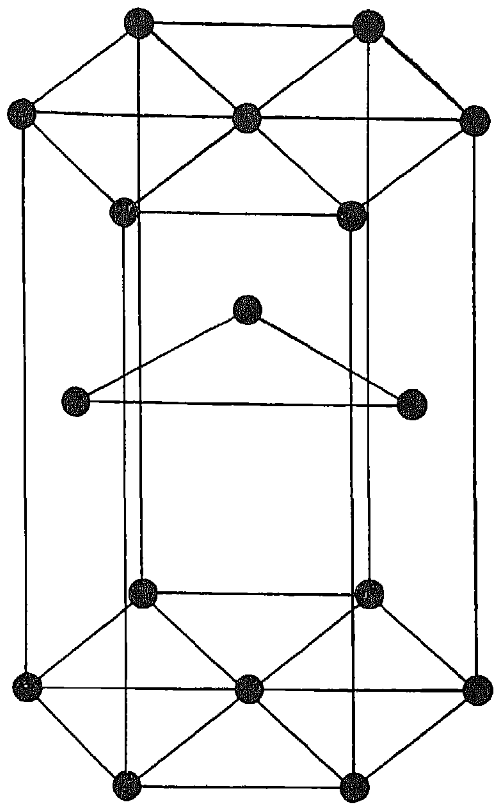


Figure 126 Hexagonal Lattice

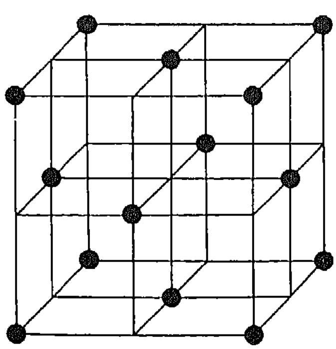


Figure 125 The Face-Centered Cubic Lattice

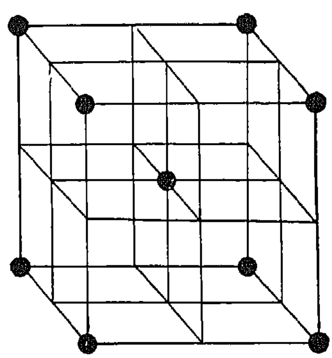


Figure 127. The Body-Centered Cubic Lattice

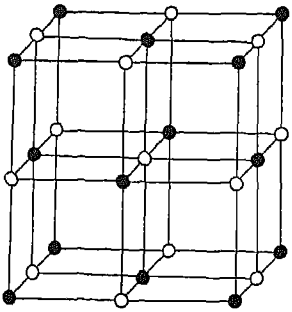


Figure 128 The Crystal Lattice of the Sodium Chloride Crystal

not so close or "tight" as it is in the face-centered and hexagonal types

16. The Structure of Crystals of Sodium Chloride

The pattern of the crystal lattice of sodium chloride is shown in Figure 128 The crystal unit is composed of eight small cubes, and the particles that make up the lattice are sodium and chloride ions The sodium ion in the center of the large cube (Figure 128) is surrounded by six chloride ions, which lie at the centers of the six faces of the cube In a large crystal each sodium and each chloride ion is the center of a similar cube

The particles are held in more or less fixed positions in the lattice of the crystal by the electrostatic forces which the positively charged sodium ions and the negatively charged chloride ions exert upon each other If the particles are given sufficient energy by the absorption of heat, for example, the forces which make possible the crystalline structure are overcome and the crystal melts Then again, when salt dissolves in water, the structure vanishes because of the effect of the solvent in lessening the magnitude of the forces which hold the particles together In the liquid salt and in solution, the forces of attraction and repulsion which are responsible for the pattern of the crystal still exist, but they have been considerably weakened by other effects such as thermal agitation or the influence of the solvent

It will be observed that no one ion is combined with another of the opposite kind of charge in the crystal of sodium chloride This means that *there are no molecules* of this substance in the crystal This statement is in keeping with our first discussion of sodium chloride and similar substances in Chapter 4 Not many years ago, however, the general opinion was that all compounds are composed of molecules, and even yet one frequently hears in the chemical laboratory, or reads in chemical literature, some statement about "molecules of sodium chloride" When so used, this expression refers to *one ion of each element* — a pair or set of ions — and is used to indicate the fact that in this compound the ions are present in equal numbers There is very good evidence, however, of the existence of molecules of sodium chloride in the vapor, or gaseous, state of this substance

Review Exercises

1 How are X-rays produced?

2 How are X-ray spectra of the elements produced?

3 How are the atomic numbers of the elements determined from the X-ray spectra of the elements?

4 In what respects is the periodic system of the elements based upon atomic numbers more satisfactory than the system based upon atomic weights?

5 What evidence indicates that the atoms of isotopes contain the same number of protons in their nuclei?

6 Which of the following statements are true?
  (*a*) Chlorine has two X-ray spectra because it consists of two isotopes
  (*b*) Allotropic forms of an element crystallize in different systems
  (*c*) Nuclei of atoms of isotopes contain the same number of neutrons
  (*d*) X-rays have shorter wave-lengths than visible light

7 How are X-rays used to determine the structures of crystals?

8 Explain space lattice, crystal unit

9 What are four types of crystal structures?

10 What are the units, i e , kinds of particles, of which each type of structure is composed?

11 In what types of lattices do most metals crystallize?

12. Show by means of a sketch the arrangement of sodium and chloride ions in the crystal lattice of sodium chloride

13. What are isomorphous substances?

References for Further Reading

Bragg, Sir W., *Concerning the Nature of Things*, IV, V, and VI

Briscoe, H. T., *The Structure and Properties of Matter*

Meldrum, W. B., and F. T. Gucker, *Introduction to Theoretical Chemistry*

Stillwell, C. W., *Crystal Chemistry*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1938. *J. Chem. Ed.*, **7**, 138, 860 (1930); **10**, 590, 667 (1933)

17

RADIOACTIVITY

We may therefore conclude from these experiments that the phosphorescent substance in question emits radiations which penetrate paper that is opaque to light, and reduces silver salts

BECQUEREL

1 Introduction

Certain heavy elements display the peculiar behavior known as *radioactivity* When these elements undergo radioactive changes, they are converted spontaneously into other elements, at the same time, certain other kinds of matter are liberated in the form of particles that can be identified because of differences in their masses, electrical charges, and velocities Radioactivity therefore appears to involve the disintegration of certain kinds of atoms and should, for this reason, offer excellent opportunities for the study of the structure of matter The particles liberated during the disintegration of atoms, for example, should throw some light upon the constitution of the atoms from which they come Furthermore, the liberation of definite particles of matter during radioactive disintegration shows beyond serious doubt that matter does exist in the corpuscular state. This evidence goes a long way in proving the physical reality of the particles that we have only assumed to be real in developing the atomic and molecular theories of matter in earlier chapters It is quite appropriate, therefore, that we should study radioactivity before taking up the detailed account of the theories of atomic structure and discussing the methods for obtaining the information upon which these theories have been based

2. The Discovery of Radioactive Substances

In 1896, Becquerel found that uranium compounds emit penetrating rays These rays were found to affect a protected photographic plate in much the same manner as X-rays Becquerel also found that the rays cause the air through which they pass to become a conductor of electricity. This property was demonstrated by means of the electroscope, Figure 129 In a charged electroscope the gold leaf A and the insulated

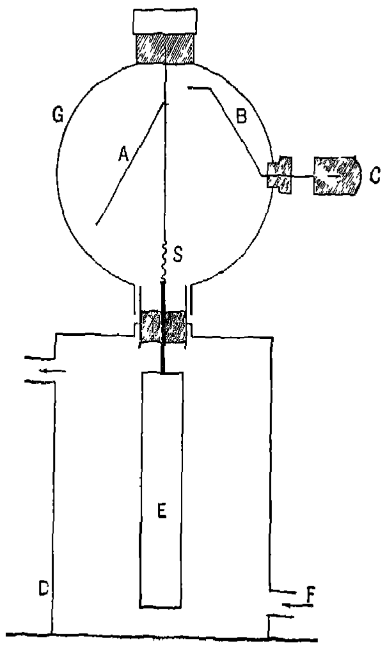


Figure 129. An Electroscope

support S are separated, because they carry like charges which repel. If air is passed over radioactive material and into D through F, the leaves fall together, showing that the electroscope loses its charge. The discharge occurs because the air that is subjected to the action of the rays is ionized, i.e., it is made a conductor of electricity and thus is able to remove the electric charge from the electroscope.

The rays from uranium compounds were found to differ from X-rays, however, in that they were not produced by any artificial means, such as the bombardment of the materials with streams of cathode-ray particles. Instead, they appeared to be emitted by certain materials quite spontaneously, at all times and under all conditions. The production of these rays, therefore, was a perfectly natural process. Further work showed that uranium minerals were more effective in producing the radiation than pure metallic uranium. The mineral *uraninite*, or pitchblende, which is composed chiefly of an oxide of uranium, was especially effective. Such facts indicated that these minerals contain one or more substances, besides uranium itself, that are active in producing the rays, and that these substances are more active than uranium. The task of discovering the character of these more active components of pitchblende was undertaken by Marie and Pierre Curie of France. After the death of her husband, Madame Curie carried on the investigation of radioactive materials alone. Because of her success she was twice awarded the Nobel prize, once with Becquerel and her husband, and once alone.

3. Radium

The task of the Curies consisted in separating the various substances in pitchblende. A ton of residues from the pitchblende mines of Joachimsthal was supplied by the Austrian government. This material was separated by chemical methods of analysis into seven portions. During all the work of separation, the activities of different portions were closely checked and compared with those of other portions. For this purpose the rate at which an electroscope is discharged by the radiation produced by different substances proved an effective method of following the separations.

Eventually, two parts of the separated material were found to possess much more activity than the original material or any of the other portions. These two portions contained, respectively, the bismuth and barium of the original material. It was known, however, that neither bismuth nor barium possesses the ability to produce the rays. These results indicated, then, that the active elements were probably very much like bismuth and barium, since they had followed along with these elements during the chemical changes leading to the separations. In the bismuth fraction a new radioactive element was finally discovered and named *polonium*. The active element of the barium fraction was more difficult to isolate. Since it evidently resembled barium to a great extent, the barium was removed, as completely as possible, as barium chloride or bromide. Assuming that the active element was present in this material, as an impurity and in very small amounts, the barium salt was dissolved in water. The water was then allowed to evaporate until crystals were formed. It was thought that the chloride (or bromide) of the new element should be slightly less soluble than the barium compound. Furthermore, the use of the electroscope showed that the first crystals to form were more active than those that formed later. Hence, the first crystals were again dissolved, and the process was repeated over and over again. This method of separating two substances which differ in solubility is called *fractional crystallization*.

Finally, there was obtained about 0.2 g of a substance that could not be further separated by the method employed, and which, therefore, was judged to be pure. The metallic portion of this substance was found to be different from all other elements

It differed from barium, which it most closely resembles, in its ability to produce the same kind of rays as uranium. It was evident, however, that it was not uranium, because its activity was much greater, the activity of the new substance was about one million times greater than that of the original material. The new element was named *radium*.

4. Production of Radium

Up to 1925, most of the radium produced in the world came from the mineral *carnotite* which was mined in Colorado and Utah. Some 150 tons of ore were required to produce one gram of radium, which was valued at $100,000. In 1925, much richer ores were found in the Belgian Congo. More recently, Canada has become an important producer. Because of the greater yield from these sources the price of radium has dropped to about $30,000 per gram. In 1940, radium was produced at the rate of about 100 g. per year, and the total quantity produced up to that time amounted to about one kilogram, which in the form of radium salts is owned by university and industrial laboratories, hospitals, and clinics.

5. Properties and Uses of Radium

Chemically speaking, radium is not a very unusual element. It resembles barium, strontium, and calcium very closely. Thus, it has a valence of 2 in the chloride $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $RaCl_2$. It also acts upon water in the same manner as these metals.

$$Ca + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + H_2$$
$$Ra + 2\,H_2O \longrightarrow Ra(OH)_2 + H_2$$

These properties were demonstrated by Madame Curie who first produced the pure element in 1910. She found its atomic weight to be 226.

Radium is interesting particularly because it emits rays similar to those first discovered in the case of uranium. This property has been named *radioactivity*. It is a property possessed, therefore, not by radium alone but by all *radioactive* substances, including uranium. There are many such substances, as we shall show later (page 250). The radiation which they emit can be detected by the following methods.

(1) The rays emitted will pass through substances which are opaque to light rays, and can be detected by a photographic plate which is protected from the action of light.

(2) The rays will discharge an electroscope, since they cause the air through which they pass to become a conductor of electricity.

(3) The rays cause certain substances to phosphoresce or glow. Zinc sulfide is an example of a substance of this kind. Hence a screen coated with zinc sulfide can be used to detect the rays.

(4) A photograph of a space which is supersaturated with water vapor and which is exposed to the action of radium, or some other radioactive substance, reveals the actual path of the rays as straight lines. It is assumed that the rays cause the molecules in the space through which they pass to become electrically charged. If, for example, they cause a molecule or an atom to lose one or more electrons, a positively charged ion is produced. These charged particles then act as nuclei about which water condenses in small drops. The lines revealed by the photograph, therefore, are produced by these tiny droplets of water which form along the path of the ray.

The rays emitted possess energy as shown by their ability to affect the photographic plate, to cause zinc sulfide to emit light, and to render air a conductor of electricity. Furthermore, the emission of rays is attended by a liberation of heat, one gram of radium evolves 133 calories of heat per hour. These facts indicate that the radium atom is a source of energy that is released, in part, in some strange way during radioactive disintegration. Neither the change itself, nor the rate at which it occurs, is influenced by conditions which generally affect chemical action. Radioactivity is not influenced by any known catalysts, nor does it vary with changing temperature. It occurs at very low temperatures at the same rate as it does at very high temperatures.

Mixtures containing radium compounds are used in making luminous watch and clock dials and as coatings for articles, such as light switches,

that must be seen in the dark For this purpose, zinc sulfide and some radium compound are mixed in a proportion of about 100,000 parts to 1 Dial figures made of, or containing, this phosphorescent mixture glow in the dark and therefore are visible

Aside from purely scientific work involving the study of radium and its radiation, the best known use of the element and its compounds — $RaCl_2$ and $RaSO_4$, are most often used — is in the treatment of malignant growths, such as cancers The rays emitted by radium are said to destroy malignant tissues without injuring healthy, normal tissues of the body This use is familiar to all and claims at least some measure of success in the fight of medicine and surgery against cancer The use of radium appears to be most successful in the treatment of malignant growths on the *surface* of the body Instead of radium compounds, radon (a radioactive element resulting from the disintegration of radium) is frequently used, this element is a gas Powerful X-rays, instead of radioactive substances and their radiations, are also used in treating certain diseases.

6 The Kinds of Rays Emitted by Radioactive Substances

Following the discovery of radioactivity, great interest was displayed (1) in determining which elements are radioactive and (2) in the nature and effects of the radiations that they emit We shall deal at this time with the second of these problems

The earliest idea of the nature of the rays was that they are like X-rays and, hence, of the same nature as light This idea was soon shown to be erroneous For one thing, the rays were found to be non-homogeneous, i e , they are composed of different varieties of rays Three distinct varieties were detected, and further study showed that two of these varieties are not like light Instead of being waves, or true rays, they were found to consist of rapidly moving *particles* of matter

The three varieties of rays produced from a radioactive source may be separated in the manner shown in Figure 130 The radioactive substance is placed in a depression

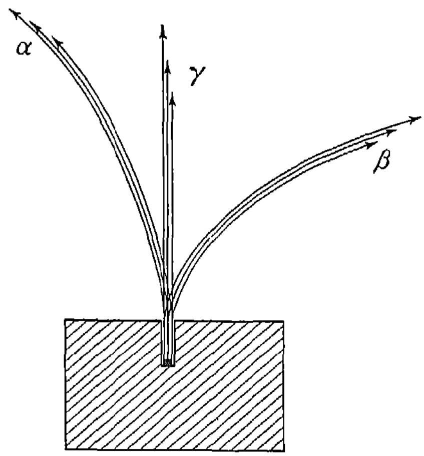


Figure 130. The Separation of Alpha, Beta, and Gamma Rays by Means of a Magnetic Field
The poles of the magnet are located at right angles to the plane of the rays

made by boring a hole in a block of lead Since lead absorbs all three kinds of rays, only those which are emitted in an upward direction emerge from the hole A small pencil, or beam, of rays is secured in this manner The beam is separated into its three components by being caused to pass through a magnetic field, which is produced by the poles of a powerful electromagnet A photographic plate, properly protected from light, is placed above the block of lead and the electromagnet The development of this plate reveals the points at which the rays strike it. The beam of rays is divided into three parts One of these strikes the plate directly above the hole, this is not deflected Two other fogged spots appear on the plate, and one of these is displaced to a greater distance than the other These spots indicate that the beam is further divided into two parts which are deflected in opposite directions by the magnetic field Since a beam of light is not deflected by a magnetic field in this manner, the two varieties of rays that are deflected cannot be of the same nature as light Their deflections are similar to those that occur for a small, electrically charged particle of any kind that passes through a magnetic field Their direction of

deflection depends upon the kind of charge, + or −, and the extent of deflection upon the strength of the magnetic field, the quantity of charge, the mass, and the velocity of the particle. It is reasonable to assume, therefore, that (1) the deflected rays are composed of charged particles and (2) they consist of two kinds of particles, because the magnetic field deflects some of them in one direction and the remainder in the opposite direction (Figure 130). The rays that are deflected most act as negatively charged particles, as indicated by the direction in which they are deflected; they are called *beta rays*, and the particles that compose them are *beta particles*. Those deflected to a lesser extent, and in the opposite direction, are *alpha rays* and are composed of *alpha particles*.

7. Alpha Rays

These are the least penetrating of all the rays emitted by radioactive substances. They are able to pass through a few centimeters of air or through a sheet of aluminum foil about 0.1 mm in thickness. The fact that these rays consist of particles can be demonstrated by means of a screen covered with a phosphorescent substance, such as zinc sulfide. When such a screen is placed near a sample of radioactive material and observed by means of a microscope, the glow on the screen is seen to consist of numerous tiny flashes of light. The fact that the entire screen does not glow indicates that the rays that strike it are discontinuous in character. Apparently, each spot of light is produced by the impact of a single particle.

8. Fog-Tracks

The path of single alpha particles can be photographed by the method used by C. T. R. Wilson. A tiny bit of radium, or some other radioactive substance, is placed in a glass vessel containing air which is supersaturated with water vapor. To prevent the condensation of this vapor, the air must first be freed of dust particles, which act as nuclei upon which condensation occurs. When the air within the container is allowed to expand quickly into a region of greatly reduced pressure, it is cooled, and the water vapor condenses. General condensation does not occur, however. The particles which are emitted by the radioactive substance change the molecules of the gases in the air which lie along their paths into electrically charged particles (ions). These charged particles act as nuclei or centers of condensation. When a photograph is made while

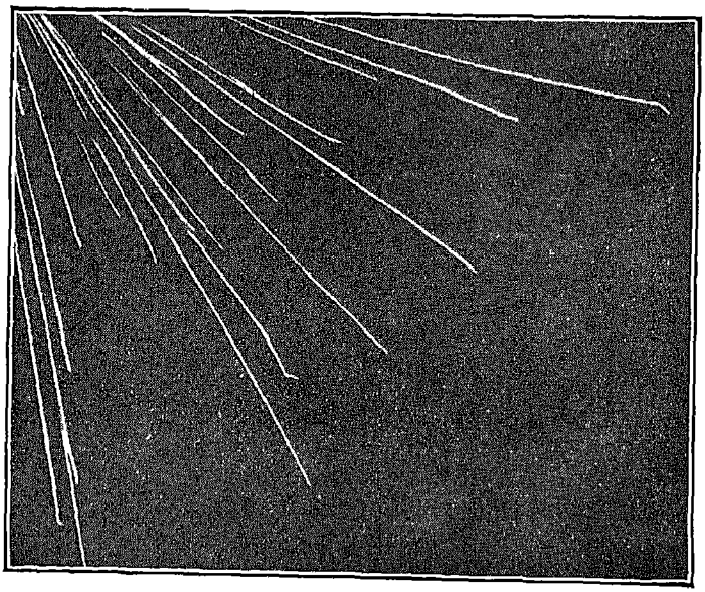


Figure 131. Fog-Tracks of Alpha Particles

these changes are occurring, the path of each alpha particle is revealed by the small drops of water which form on the ions, each of which becomes the center of a droplet To obtain such a photograph, of course, the droplets must be properly illuminated. The path of a particle is usually referred to as a *fog-track* The track of an alpha particle is revealed as a straight line Sometimes a sharp deflection in the direction of the track is observed, usually near the end of the track, indicating that an impact with a molecule of the gas, or some part of such a particle, causes the alpha particle to suffer a change in direction. Naturally, such deflections most often occur when the alpha particle's energy has been almost completely exhausted by its passage through the air

9. What is the Alpha Particle?

The alpha particle has a positive electrical charge and acts, therefore, as a positive ion This statement is based, at least in part, upon the fact that a beam or stream of these particles, when passed between two plates that are electrically charged -- one positively and the other negatively -- is deflected toward the negative plate in the same manner that a small steel ball possessing a positive charge is pulled toward the negative plate when it is rolled between the two plates The deflection of the alpha particles in a magnetic field is also in the direction in which all positively charged particles are deflected when they move through such a field

The deflection of particles by either the magnetic or electrical field depends upon several factors, such as the strength of the field and the charge, mass, and velocity of the particles It is possible to calculate the mass and the charge of a single alpha particle when certain information is available concerning the strength of the field, the extent of the deflection, the number of particles emitted by a radioactive sample in a definite period of time, and the total charge of all the particles emitted The mass of a single particle has been found to be 4, as compared with 16 for an atom of oxygen, on the scale of atomic weights. Since 4 is the atomic weight of helium, the logical conclusion is that the alpha particle is an electrically charged atom of helium — an ion of helium

It should not be difficult to verify this conclusion All that is necessary is proof that a sample consisting of alpha particles possesses the characteristic properties of helium. Since helium does not form compounds, it is not possible to base the comparison upon chemical properties Helium can be detected, however, if it is made luminous (emits light) An electrical discharge through a tube containing helium under very low pressure produces light, which, when examined by the spectroscope, reveals a characteristic spectrum When a small sample of radium is placed in a tube and all gases are then carefully pumped out, no spectrum is at first revealed by the spectroscope because there is no gas in the tube to become luminous under the effect of the electrical discharge After several days, however, the spectrum of helium can be observed Since the only possible source of helium is the sample of radium, the gas in the tube that produces the characteristic spectrum of helium must represent the alpha particles produced by the disintegration of radium atoms The nature of the beta particles is sufficiently well known to prove that they could not be atoms of helium, and although another gas known as *radon* and closely resembling helium in some respects is found in the tube, it could not be responsible for the spectrum of helium Radon was once called *niton*, it is one of the radioactive elements (page 250)

10. Beta Rays

These rays appear to consist of negatively charged particles They are absorbed by sheets of aluminum of about 1 mm in thickness They travel with much greater velocities, on the average, than alpha particles, and the velocity varies with the source of the particles. Sometimes it is almost as great as the velocity of light (186,000 miles per

second). These rays are deflected by electrical and magnetic fields, but in the opposite direction, of course, from the deflections of alpha rays The mass of the beta particle is a little less than 1/1800 of the mass of the hydrogen atom It cannot be an atom of some unknown element, because there is no place for such an element in the periodic table. Furthermore, the beta particle does not act as an atom does in chemical changes, the change that occurs when a beta particle combines with an atom involves only the electrical charge of the atom — the atom becomes an ion It is an *electron*, and although it acts as a particle of matter, it must also be looked upon as a unit of negative electrical charge, because all negative charges are multiples of its charge Positive charges are also multiples of the electron's charge, but they differ in the "sign" or character of the charge The electron is discussed further in the next chapter It is now thought that beta particles are emitted during radioactive charges when neutrons are converted within an atomic nucleus into protons and electrons

11. Gamma Rays

These are the most penetrating of the rays emitted by radioactive substances, they pass through thin sheets of metals almost as readily as light passes through glass Rays of the same properties are produced in the modern X-ray tube The production of gamma rays by radioactive elements appears to be associated with the liberation of beta particles It is possible that, in the disintegration of an atom of one of these elements, a neutron is converted into a proton and an electron, and that, at the same time, a definite quantity of energy is released as gamma radiation It has also been suggested that gamma rays are produced when electrons and positrons (positive electrons) react and are converted into radiant energy

12. Radioactive Elements

Radioactive change was explained by Soddy and Rutherford, in 1902, as a disintegration of atoms This was a revolutionary idea, since atoms had been considered, since the time of Dalton, as the ultimate forms of matter The evidence supporting Soddy's and Rutherford's explanation is so convincing, however, that there is little doubt of its correctness

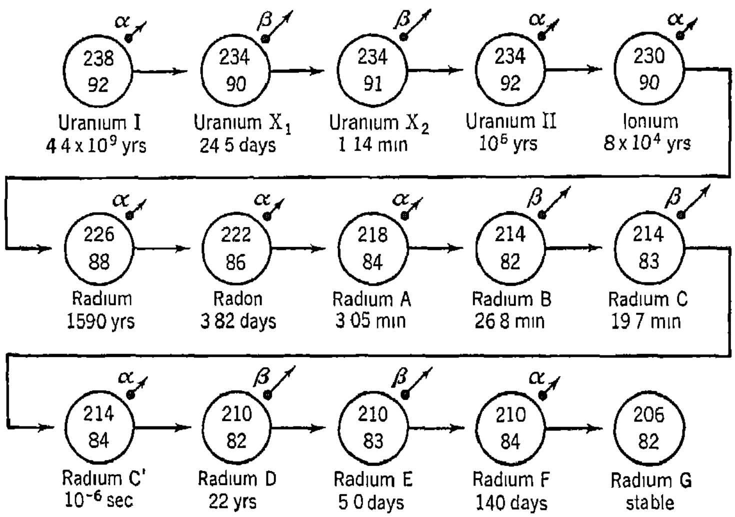


Figure 132 *Transformation Series of the Uranium Family*
(The upper number in each circle is the atomic mass, the lower, the atomic number Below each circle is the name and the "half life" of the corresponding element)

We have already stated that radon is produced at the same time that alpha particles are liberated by radium atoms. As far as we know, these are the only products of the radioactivity of this element; pure radium does not emit any beta particles. After a time, however, beta particles are produced, indicating that the radioactivity of radium produces other radioactive substances that do emit beta rays. The existence of these elements is proved by the deposition of metallic substances upon the walls of a vessel containing radon, which is of course a gas. These metals also are radioactive; they change from one element to another in much the same manner that radon is produced from radium. They cannot be separated or studied very easily, because they exist for only short periods of time. They are, however, produced continuously as long as the starting material lasts. Some information as to the number and nature of these substances can be obtained by observing the kinds of particles emitted and their velocities. Some elements emit alpha particles and some beta, and the speed of the particles and their range in air vary with the radioactive element producing them. Thus, the alpha particles emitted by the atoms of any one radioactive element possess the same maximum velocity. This is not true of the beta particles, although their velocity, in general, varies with their source, i.e., the average velocity of beta particles from one element is different from that of beta particles from another element. Hence, observation of the appearance of particles traveling from the radioactive source with a velocity different from that formerly observed, indicates the appearance of a new radioactive element.

All minerals that contain compounds of uranium also contain compounds of radium. In all these minerals the ratio of uranium to radium is constant — about 3,000,000 to 1. This ratio indicates that radium is produced from uranium at a very slow rate; if the charge were rapid, all uranium would have disappeared from the earth long ago. Furthermore, if all the radium is extracted from a mineral containing uranium, no appreciable quantity of radium is produced again within the lifetime of man. The radium that has accumulated in these minerals has been produced over a period of time that began when the minerals, or uranium itself, made their appearance as a part of the earth's crust.

Radium is not produced directly from uranium. A study of the particles emitted from minerals containing both of these elements indicates that there are four other radioactive elements between them; four other elements are produced before radium is formed.

$$\text{Uranium I} \longrightarrow \text{Uranium X}_1 \longrightarrow$$
$$\text{Uranium X}_2 \longrightarrow \text{Uranium II} \longrightarrow$$
$$\text{Ionium} \longrightarrow \text{Radium} \longrightarrow$$

In all, there are fourteen known radioactive elements in the series that begins with uranium and includes radium, Figure 132. If we start with a sample of pure Uranium I, some of its atoms change immediately; others are unchanged after a long period of time. The *average life* of an element refers to the average length of time that atoms of that element endure before they are changed into the next member of the series.

From an inspection of Table 9, one finds that most of the elements above radium decompose slowly, while those following it decompose very rapidly. The production and decomposition of radium is somewhat similar to the flow of water into and out of a reservoir. Radium may be compared to a reservoir into which water pours more slowly than it leaves. Hence only small quantities of the element can ever be present in the earth. In a given material, such as a sample of an ore of uranium, the different elements reach a state of radioactive equilibrium in which each is produced at the same rate as it decomposes. Let us compare the elements to a series of vessels arranged one above the other. Water flows into the top vessel at a constant rate. It leaves this vessel through a small opening at the bottom and flows into the next. The openings in the bottoms of the different vessels vary in size and, in this

TABLE 9

The Uranium Series of Radioactive Elements

Element	Periodic Family	Atomic Weight	Average Life	Half Life	Particle Emitted
Uranium I	6 A	238	6.43×10^9 yrs	4.4×10^9 yrs	α
Uranium X_1	4 A	234	35 days	24.5 days	β
Uranium X_2	5 A	234	1.7 min	1.14 min	β
Uranium II	6 A	234	4.3×10^5 yrs	2×10^6 yrs.	α
Ionium	4 A	230	2×10^5 yrs	8×10^4 yrs	α
Radium	2 A	226	2295 yrs	1590 yrs	α
Radon	0	222	5.6 days	3.82 days	α
Radium A	6 B	218	4 min	3.05 min	α
Radium B	4 B	214	38.5 min.	26.8 min	β
Radium C	5 B	214	28 min	19.7 min	β
Radium C′	6 B	214	1×10^{-6} sec	10^{-6} sec	α
Radium D	4 B	210	27 yrs.	22 yrs	β
Radium E	5 B	210	7 days	5 days	β
Radium F	6 B	210	202 days	140 days	α
Lead (Radium G)	4 B	206	——	——	—

respect, are comparable to the rates of decomposition of the different elements. After a time the water in each vessel will maintain a constant level The quantity of water in any one vessel depends upon the size of the opening by which water leaves that vessel Similarly with the radioactive elements, the quantity of a given element in radioactive equilibrium with the other elements of the series depends upon the rate at which the atoms of that element decompose This rate is expressed as the average life or half-life period of the element The *half life* of an element is the time required for one-half of a given weight of an element to undergo disintegration

The average life of radium is only of moderate length. Its rate of decomposition is slow enough to permit an appreciable quantity of the element to be formed, and at the same time rapid enough to cause it to display pronounced and easily detected radioactive effects It is for these reasons that radium is the best known of the radioactive elements

In addition to the radioactive elements listed in Table 9, there are two other series, these are designated as the *actinium* and the *thorium* series The disintegration in each of these series produces elements that, in general, correspond to members of the uranium series In the actinium series, for example, actinium is produced instead of radium, actinon instead of radon, actinium A instead of radium A, and so on Hence all three series follow the same general course of disintegration

13. Radioactivity and the Periodic System

Accepting the explanation of Soddy and Rutherford concerning the nature of radioactive change, one must conclude that the emission of either an alpha or a beta particle from an atom results in the production of a new kind of atom Since the atomic weight of helium is 4, the loss of an alpha particle must mean a decrease of four units in atomic weight Thus, the atomic weight of radium, as determined by Madame Curie, is 226 Since radon is produced from radium by the ejection of one alpha particle from an atom of radium, the atomic weight of radon should be 222 We may assume that radon is a monatomic gas, like all the well-known members of the series to which it belongs The atomic weight might be determined, therefore, if the weight of a small volume of the gas could be measured This determination, however, is difficult because only extremely small amounts can be obtained Sir William Ramsay, in 1909, weighed a very small volume on a specially constructed balance and

calculated the weight of 22.4 liters (under standard conditions) as about 223 grams. Considering the sources of error and the difficulties involved, this value was very close to the expected result, 222. It appeared certain, at least, that the disintegration of the radium atom involved the ejection of only one alpha particle.

Let us refer to the list of radioactive elements of the uranium series on page 250. Assuming that one alpha particle is ejected at a time, it is observed that a total of eight particles is lost as an atom changes from uranium I to the end product (radium G). Since uranium has an atomic weight of 238, this means that the element at the end of the series should have an atomic weight of

$$238 - (8 \times 4) = 206$$

The element having an atomic weight nearest 206 is lead. Ordinary lead that is not associated with radioactive elements, however, has an atomic weight of 207.2. Richards was able to show that the atomic weight of the lead obtained from minerals containing uranium, and which might have been produced by radioactive changes, was always between 206 and 207 and approached 206. It appears, then, that the element at the end of the uranium series is lead. Although this element has a different atomic weight, its general properties are those of lead. Similarly, the lead that is associated with thorium has an atomic weight that is always greater than 207.2 and approaches 208. The changes in the thorium series from one element to another call for the loss of six alpha particles. Since the atomic weight of thorium is 232, the atomic weight of the element at the end of the series should be 208. Richards's results confirmed this expectation. Three kinds of inactive lead thus appear to exist in nature. Since all three have the same general properties, they must occupy the same position in the periodic system.

The ejection of a beta particle during the decomposition of an atom does not produce any change in atomic weight although a new kind of atom is formed. The weight of the electron is a very small portion of the weight of the entire atom from which it is expelled. On the usual scale of atomic weights, its weight is only 0.00055 as compared to the atomic weight of oxygen as 16. The loss of this small mass by the atom of uranium X_1, for example, means that the atom of uranium X_2, which results, has an atomic weight of only 0.00055 of a unit less than that of uranium X_1. Since this is a loss of only 0.00055 unit from a total mass of 234 units (the atomic weight of uranium X_1), it is beyond the limits of accuracy of the usual methods of determining atomic weights. As a matter of fact, there is no loss in mass at all. The ejection of the beta particle leaves the atom of uranium X_2 with a positive charge. If it endures long enough, it soon attracts and acquires an electron that enters its structure; thus, the atom of uranium X_1 becomes a *neutral* atom of uranium X_2, which possesses a mass identical with that of the atom from which it was formed. The fact that a *different kind of atom* does result, however, indicates that the electron which is acquired enters a different portion of the atom's structure than that from which it was ejected.

The different elements of the uranium series occupy positions in different groups of the periodic system. Thus, uranium belongs to group six, radium to group two, radium B and radium D to group four, radon to the zero group, and so on. A study of Figure 133 reveals a very definite relationship between the shift from one group to another and the kind of particle emitted as this change occurs. It appears that the loss of an alpha particle shifts the position of the element back two groups in the periodic system. The ejection of beta particles produces an element that lies one group ahead of the element which undergoes the radioactive change. Thus, radium in group two loses an alpha particle and is changed to radon of the zero group. The atom of radium B (group four) loses a beta particle and is changed into an atom of radium C that belongs to group five. It thus becomes apparent that elements, such as radium B and radium C, which have *the same atomic weight*, do not necessarily

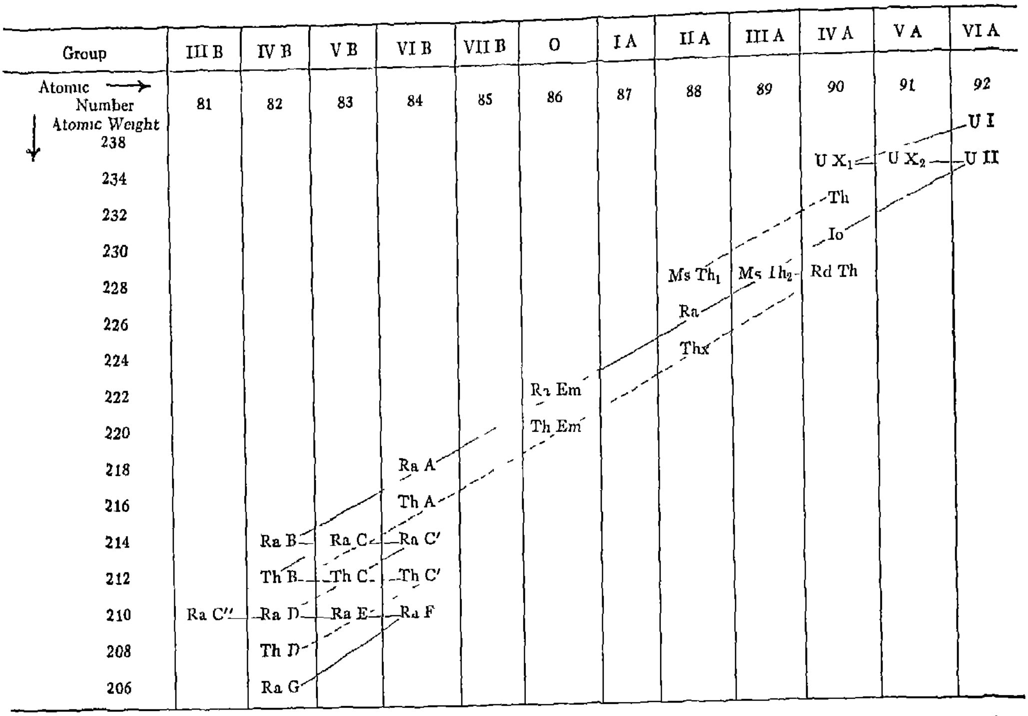


Figure 133 The Uranium and Thorium Series of Radioactive Elements and Their Positions in the Periodic Table

possess the same properties and do not fall into the same position in the periodic grouping of the elements We have already pointed out, moreover, that there are three isotopes of lead To these we may add radium B (atomic weight 214) and radium D (atomic weight 210), and also, corresponding elements of the actinium and thorium series (see page 252) All these elements exhibit the characteristic properties of lead, although they differ considerably in atomic weights

14 Isotopes

Several groups of isotopes can be observed in Figure 133 These possess almost identical chemical properties but differ in atomic weight Among such groups, the most prominent consists of the different elements in group four which possess the properties of lead and to which we have called attention in the preceding section Another group consists of the three emanations, radon, thoron, and actinon, all of these are inert gases In the periodic system all the elements of any one of these groups must occupy the same position, i e , they all fall in the same vertical group and the same horizontal row For this reason, Soddy suggested that elements which possess the same chemical properties but have different atomic weights should be called *isotopes* (same position in the periodic table)

15. Radioactivity and Atomic Structure

Radioactivity is a property of certain elements, which in other respects closely resemble other elements and act in a perfectly natural manner both physically and chemically Any light, therefore, which radioactivity throws upon atomic structure may be applied to the atoms of all kinds of elements

Since radioactivity involves atomic decomposition, we must look for its explanation in conditions, within the atoms, which produce an unstable situation and which result in the ejection of certain parts of the atom in order that the parts remaining may

attain greater stability All the facts that we know concerning radioactive changes indicate that the atom is composed of a number of structural units We obtain direct evidence in favor of this idea when we observe the emission of alpha and beta particles from the atom This leads to an entirely different picture of the atom than that provided by Dalton's atomic theory Dalton pictured the atom as a compact, solid particle It now appears that the atom is composed of several smaller particles, all of which are intimately related and arranged in a more or less stable group Furthermore, the atoms of any one element do not contain necessarily the same number of particles, as shown by the fact that their masses may be different. This idea, too, is contrary to the earlier atomic theory, because Dalton assumed that all the atoms of any one element are exactly alike in every respect The discovery of the isotopes of lead and of other elements proved this assumption to be erroneous

Although it has shown that atoms are not what we once thought them to be, information concerning radioactivity has probably done more than any other one discovery to make atoms and molecules real to us There can be no doubt that the forms of matter liberated during radioactive changes are corpuscular in character The observation of the path of a single alpha particle in a photograph secured by Wilson's fog-track method, or of the tiny flash of light that the impact of the particle produces on a phosphorescent screen, is an observation of an atom of helium in action The atom that produces the fog-track and causes the tiny flash of light is a physical reality It is as real as an unseen bullet that leaves indisputable evidence of its existence when it strikes an obstruction in its path

The discovery of the radioactive property of certain elements has had the following effects upon atomic theory

(1) It has strengthened the atomic concept of matter by demonstrating the physical reality of the corpuscles of which matter is composed.

(2) It has modified our concept of the atom by showing that the particles of the elements possess structure They are not simple, compact bodies but are made up of smaller units of different kinds of matter

(3) It has shown that all of the atoms of an element are not necessarily alike In doing so it has revealed the error of Mendeleeff's periodic law by showing that the properties of an element are not periodic functions of the atomic weight In fact it shows that the atomic weight of an element, in itself, has nothing to do with the properties of the element, since it is apparent that some elements with different atomic weights possess the same properties and that other elements of the same atomic weight possess different properties

Because of such far-reaching effects upon our ideas of atoms and matter in general, the discovery and study of radioactivity has acted as a powerful influence in directing and encouraging investigations of the structure of the atom As we have already shown, it was not even supposed that atoms possess structure until alpha and beta particles were recognized as disengaged parts of certain kinds of atomic systems Naturally, the discovery of radioactivity and the properties of the radioactive elements encouraged attempts to liberate alpha and beta, or similar, particles from other atoms and to determine how they are arranged inside different kinds of atoms If this could be done, it was hoped that the physical and chemical behavior of the atom could be explained How successful these attempts proved and the discoveries to which they led will be the subjects of discussion in the next chapter

Review Exercises

1 What changes in our ideas about atoms have resulted from the discovery of radioactivity?

2. What happens to an atom which undergoes radioactive disintegration?

3 What is the nature of each of the three kinds of radiation emitted by the radioactive elements?

4. How can alpha and beta particles be detected? How are they able to penetrate matter?

5. How do the positions (in the periodic table) of the elements which emit alpha particles differ from those resulting from the emission? Explain

6. Answer as in (5) for the elements which emit beta particles and the elements resulting from emission

7. What are isotopes? Explain the atomic weights of approximately 206 and 208 which some samples of lead possess How should a value between 206 and 207 be interpreted?

8. What persons have been closely connected with the discovery, interpretation, and extension of our knowledge of radioactivity?

9. How is radioactivity different from ordinary physical changes? How is it like and how is it different from chemical changes? Should it be classified as a physical or as a chemical property?

10. If radium sells for \$30,000 per gram of metallic radium, what will 2 g of radium chloride, $RaCl_2$, cost? Assume that the cost depends only upon the radium content

11. Approximately what weight of radium is contained in a sample of ore that contains 1 g of uranium?

References for Further Reading

Briscoe, H T, *The Structure and Properties of Matter*. New York McGraw-Hill Book Company, 1935

Findlay, A, *The Spirit of Chemistry*, chap VI.

Hevesy, G von, and F Paneth, *Manual of Radioactivity*. 2d ed, New York Oxford University Press, 1939

Moore, F J, *History of Chemistry*, chap XXI

Rutherford, E R, *Radioactive Substances and Their Radiations* London Cambridge University Press, 1913

Rutherford, E R, *The Newer Alchemy* New York The Macmillan Company, 1937

Commercial Production of Radium *Ind and Eng Chem*, **18**, 2, 198 (1926)

Discovery of Radioactive Elements *J Chem. Ed*, **10**, 79 (1933)

Radioactivity and the Periodic Table *J Chem Ed*, **17**, 481 (1940)

Radium and Radioactivity: *Annual Survey of American Chemistry*, **6**, 152 (1931), **9**, 113 (1934) New York Reinhold Publishing Company

Radium from Canadian Pitchblende *J Chem Ed*, **17**, 417 (1930)

18

THE STRUCTURE OF MATTER

To determine whether the metals be capable of being decomposed and composed is a grand object of true philosophy

SIR HUMPHRY DAVY

1. Introduction

We shall be concerned, primarily, in this chapter with such questions as the following Are electrons, protons, and neutrons real? And if they are, what reasons can we find to justify our acceptance of their reality? What facts indicate that an atom has a nucleus, and that electrons move around it in orbits? How can we determine the numbers of electrons in the different groups or levels? In Chapter 4 we described the current views of atomic structure, but we did not attempt to answer these questions We must now attempt to explain the evidence upon which theories of structure rest and the experimental methods that have been used in collecting this evidence

Whatever ideas we may have concerning the structures of atoms must arise from deductions based upon the characteristic behavior, not of single atoms, but of observable quantities of different forms of matter These deductions are somewhat similar to those that we might make if we were to watch the operation of a machine whose inner parts we could not see We should observe the machine and its operation from all angles and under all possible conditions. We should attempt to determine what was going in and what was coming out of it We should study the manner in which energy was being supplied to the machine, and carefully observe the action of every visible part of the mechanism for using or converting this energy. From our observations we should select the most likely conclusion as to how the machine was put together and how it operated If we wished to explain our conclusion to another person we should probably draw a picture or construct a model showing the parts of the machine in relation to one another We have attempted to follow the same procedure with atoms, but the problem is somewhat different We can at least see the machine, although we may not see inside it If we were to use the most powerful microscope, the atom would still have to be greatly magnified before it could be seen Nevertheless, we have tried to apply the same principles of mechanics to the atom that we apply to machines, and in keeping with these principles we have attempted to build models and to draw pictures of theoretical atoms by which the structure and behavior of real atoms can be explained

In constructing atomic models our deductions concerning structures have been based upon observations, not of individual atoms, but of *matter in the bulk* We have interpreted these observations, however, as depicting the behavior of *individual atoms* Our sources of information include the following (1) The chemical properties of different kinds of atoms, (2) physical properties, (3) radioactivity, (4) the periodic system, (5) the spectra of the elements, and (6) the effects of bombardments by alpha and beta particles Thus, we can observe the wave-lengths (or colors) of light that atoms of a certain element emit and absorb, we can observe the particles that they eject if the element is radioactive; we can de-

termine their behavior when struck by rapidly moving particles; we can determine their chemical properties, such as valence, and their physical properties, such as density, boiling point, and solubility, and we can note the position that the element occupies in the periodic system. By reasoning back from effects to their causes, we can infer and deduce the character of the atomic structure that should give rise to the observed behavior. When this has been done, the usual procedure is to attempt to visualize all the parts of this structure and to set up a model that shows how these parts move, how they are related, and how they operate to produce the effects which we have observed. The models are based, of course, upon the ordinary system of mechanics, and it is only to be expected that such models should fail, perhaps not entirely, but certainly in some details. It is impossible to use ordinary measuring devices, such as stop watches and meter sticks, in determining the velocities and positions of different particles within the atom. If time and distance cannot be measured inside the atom, it is perhaps unwise to think of them as having any meaning. Ordinary mechanics requires us to use them, and consequently may be a somewhat unsound basis for deduction and interpretation of atomic phenomena. Developments in the field of atomic physics during recent years bear out this view and show that ordinary mechanics fails completely in dealing with many features of the behavior of atoms. It is not applicable, therefore, to atomic systems, although it is well suited to dealing with observable mechanisms. As a result, a new system of "atomic mechanics" is gradually replacing the old method of dealing with the problem.

Meantime, we must admit that no theory of atomic structure yet presented is adequate. The present is a time of changing points of view, of development. There is as yet no polished and universally accepted theory. The final outcome cannot now be foretold. Consequently, the views presented in this chapter are to be regarded as what are or have been considered good working hypotheses of atomic structure. The value of a theory, after all, lies in the stimulation and guidance which it provides for further search after the truth. The best of theories is destined to be outgrown, but in outgrowing it, man must come a little nearer the ultimate solution of the problem which the theory attempts to resolve.

THE ELECTRON

2. Cathode Rays

The beta particles emitted by the radioactive elements are electrons. Identical particles can also be liberated from other elements. We have no control over their emission by radioactive elements, but from other sources, the production of electrons can be brought about by artificial means and can be controlled. Treated in the proper manner, every element or any of its compounds, will liberate particles that are exactly identical with the beta particles emitted by a radioactive element.

One method often used to liberate electrons involves the use of the *cathode-ray* tube, Figure 134. Two wires, connected on the outside to a source of electrical potential (voltage), are sealed into the tube, which is evacuated by pumping out the air, or other gas, until the residual pressure is extremely low. Under these conditions, an electrical discharge occurs across the low-pressure space between the anode and cathode. During this discharge cathode rays are produced. These rays appear to travel in straight lines from the cathode, and cause the walls of the tube, where they strike, to glow. They can also be detected, or demonstrated, by placing a piece of metal foil in their path within the tube, the foil becomes hot if the rays strike it. They also cause a small pin-wheel to revolve, if such a device is placed in their path. A metallic object placed in the path of the rays casts a shadow upon the walls of the tube opposite the cathode. If a small pencil, or beam, of rays is selected by means of a slit in an obstruct-

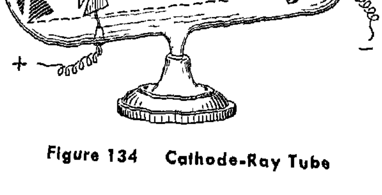


Figure 134 Cathode-Ray Tube

ing screen, this beam is deflected when it passes through a magnetic or an electrical field The character of the deflection is the same as that suffered by any negatively charged particle in passing through such fields In short, the properties of the cathode rays can be explained most satisfactorily by assuming that they consist of streams of extremely small negatively charged particles of matter

3. The Mass and Charge of the Electron

The velocities of the particles composing cathode rays vary with the voltage between the terminals of the tube Because of differences in velocity, different particles are deflected to different extents upon passing through magnetic and electrical fields The deflection of a particle depends also upon its mass, its charge, and upon the strength of the electrical or magnetic field that deflects it A particle which is uncharged is not deflected A charged particle traveling with a high velocity will be deflected less strongly than one of the same mass and charge but which is traveling more slowly For particles of different masses and different charges, but the same velocity, the most massive and the most lightly charged particles are deflected least The situation is very much like that of a bullet fired from a gun in a direction parallel to the earth's surface The deflecting field here is the gravitational field of the earth, which causes the bullet to describe a curved, rather than a straight path, and eventually to strike the earth Whatever mass the bullet has, the greater its velocity, the greater is the distance that it travels before it strikes the earth

By observing the deflections of cathode-ray particles in electrical and magnetic fields of known strength, one should be able to arrive at some definite conclusions concerning their velocities, masses, and charges Sir J J Thomson was thus able to determine the velocities of these particles Knowing the velocity and the strengths of the deflecting fields, he was able to draw rather definite conclusions about the mass and charge of the cathode-ray particle He did not determine the absolute values of the mass or the charge, he was able to determine only the ratio of the particle's charge, e, to its mass, m He found that $e/m = 1\ 77 \times 10^7$ e m u per gram The abbreviation *e m u.* represents the *electromagnetic unit*, which is one of the units used by the physicist to express electrical charge

To determine the absolute value of the mass, it would be necessary to know, or to determine, the value of the electron's charge, e Now the ratio, e/m, for the charged atom (ion) of hydrogen is known Whenever 1 gram-atomic weight ($m = 1.008$ g) of hydrogen is liberated by the electrical current, the quantity of electricity consumed is 96 540 units (called coulombs) This is used to neutralize the charges on all the hydrogen ions in one gram-atomic weight, and is therefore the quantity of electrical charge associated with this weight of hydrogen Since 1 electromagnetic unit is equivalent to 10 coulombs, this charge amounts to 9654 e m u for 1 008 g of hydrogen This means then that the ratio e/m for hydrogen

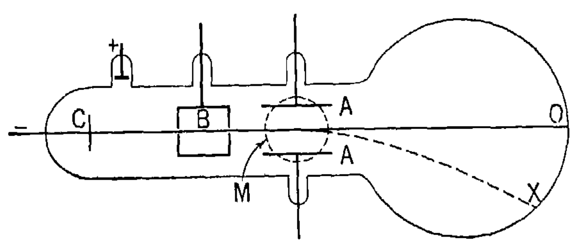


Figure 135 The Cathode-Ray Tube

Thomson used a tube of this kind to determine the ratio of the electron's charge to its mass **AA** is the electrical field, **M** is the pole of a magnet, **B** is the slit system by which a pencil of rays is selected, **O** is the point at which the undeflected rays strike the walls of the tube, and **X** the point at which deflected rays strike **C** is the cathode

is 9654/1 008 Sir J J Thomson assumed that the hydrogen atom, when charged, possesses the same quantity of positive charge as the electron possesses of negative charge That is,

e (electron) $= e$ (hydrogen)

e/m (electron) $= 1\,77 \times 10^7$ e m u per gram

$$e/m \text{ (hydrogen)} = \frac{9654}{1\,008} = 9578 \text{ e m u per gram}$$

Since the values of e are the same, the ratio of the mass of the hydrogen atom to the mass of the electron is $1\,77 \times 10^7$ 9578 Hence the mass of the hydrogen atom must be about 1845 times greater than the mass of the electron

4 Millikan's Determination of the Electronic Charge

Many attempts have been made to measure the charge of the electron That of Millikan is probably most significant He observed a droplet of a liquid between two electrically charged plates When the plates were not charged, the droplet fell under the influence of gravity When the plates were charged, the velocity of the drop was altered Sometimes, it fell more rapidly, this meant, of course, that the charge on the drop was opposite (in sign) to the charge on the lower plate Sometimes, the drop rose instead of falling, indicating that the charge on the droplet and that on the lower plate were of the same character, i e., both were positive or both were negative Electrons and positively charged particles were produced between the plates by means of a beam of X-rays If the droplet absorbed an electron, when the lower plate was positively charged, its fall was accelerated But if the lower plate was negatively charged, the velocity of its fall was decreased If a sufficient number of electrons were absorbed to balance exactly the gravitational force, the droplet stood still If a still greater number of electrons were absorbed, the droplet moved upward In any event, the change in velocity produced by the absorption of the electrons or positive particles was proportional to the change in the charge absorbed

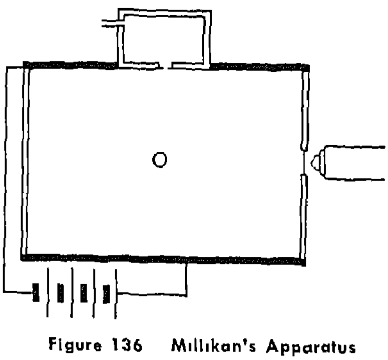


Figure 136 Millikan's Apparatus

The drop entered the space between the charged plates, from the small chamber above, through a tiny opening

Millikan found that all changes of velocity were multiples of a certain minimum change, which corresponded to the absorption of a unit charge Other changes, therefore, were produced by the absorption of charges which were multiples of this unit He thus demonstrated the "atomic" character of electrical charge as clearly as the law of multiple proportions reveals matter as acting in atomic quantities By considering the velocity of the drop, its mass, the strength of the gravitational field and of the electrical field, and the viscosity of the air through which the drop moved, Millikan was able to calculate the quantities of charge on different drops The smallest charge determined by these calculations represents the charge of the electron This value was found to be $1\,59 \times 10^{-20}$ (electromagnetic units) Since the ratio of the electron's charge to its mass is known to be $1\,77 \times 10^7$, the electron's mass can be calculated This turns out to be 9×10^{-28} gram

A number so small as the mass of an electron can best be expressed by using negative exponents, e g , 9×10^{-28} This system is explained if we compare it with the well-known plan of writing large numbers as smaller numbers squared, cubed, etc $10 = 1 \times 10$; $100 = 1 \times 10^2$, $1000 = 1 \times 10^3$, $700 = 7 \times 10^2$, $0\,1 = 1 \times 10^{-1}$, $0\,01 = 1 \times 10^{-2}$, $0\,001 = 1 \times 10^{-3}$

5 Avogadro's Number

We have already shown that the mass of

the hydrogen atom is 1845 times that of the electron. We can therefore calculate the mass of a single hydrogen atom as $1845 \times 9 \times 10^{-28}$ gram or 1.66×10^{-24} g. The value now accepted is 1.674×10^{-24} g. The weight of a molecule of hydrogen is twice this weight, or 3.348×10^{-24} g. The number of molecules of hydrogen in a gram-molecular weight is

$$\frac{2.016 \text{ g}}{3.348 \times 10^{-24} \text{ g}} = 6.02 \times 10^{23}$$

This is the number of molecules in a gram-molecular weight of any substance, and also the number of atoms in the gram-atomic weight of any element. The value of Avogadro's number that is now regarded as most nearly accurate is 6.0228×10^{23}.

6. Other Methods Used to Liberate Electrons from Matter

Electrons are emitted by certain metals, or their compounds, under the influence of heat. This may be spoken of as the thermal emission of electrons. Thus, the filament of the radio tube is heated by a current of electricity to a temperature at which it, or some material with which it is coated, emits electrons. These electrons stream across the space within the tube in the direction of the positively charged electrode, or plate, thus constituting a flow of current. This is similar to what happens when a current flows through a wire, in which electrons pass through the conductor, just as they flow through the evacuated region in the tube. But we are not to think of electrons as flowing through a wire as water flows through a pipe. Instead, we should think of them as passing from atom to atom. When electrons enter one end of the wire, others escape at the other end. The resistance of the wire is determined by the ease with which the atoms composing it allow electrons to be passed from one to the next.

Electrons are also emitted by the action of radiation of one kind or another upon elements or their compounds. Visible light causes very active metals, such as sodium and potassium, to emit electrons. Ultraviolet light has the same effect upon certain other elements, while X-rays liberate electrons from all forms of matter. Electrons emitted in this manner are called *photoelectrons*. Other methods of liberating electrons from different forms of matter need not be discussed here.

Whatever their source or whatever the method by which they are liberated, electrons are identical. This fact, coupled with the fact that they can be liberated from any kind of atom, indicates beyond serious doubt that they are parts of all atoms. The problem of atomic structure, therefore, must deal with the number of electrons and their arrangement in the atoms of different kinds of elements.

PROTONS, NEUTRONS, AND POSITRONS

7. Protons

Since atoms are ordinarily electrically neutral, it is evident that there must be an electrically positive counterpart of the electron. On first thought we might conclude that this is the alpha particle, which carries a positive charge, and which is ejected from the atoms of certain radioactive elements. It is probably true that the alpha particle is one positively charged unit that is found in the structure of some atoms. It cannot be the smallest such particle, since its mass as compared to the mass (16) of an oxygen atom is 4, while the mass of the hydrogen atom is only 1.008. The hydrogen atom obviously cannot contain a positively charged structural unit which is more massive than the entire atom. The alpha particle, itself, must be complex in structure, as we have earlier suggested (page 50) and must be composed of smaller particles, some of which at least carry positive charges.

The fact that many atomic weights are whole numbers, or almost exactly whole

numbers, together with the fact that the atomic weights of the isotopes of other elements are also close to whole numbers (page 51), indicates that some particle with a relative mass of approximately 1, as compared with 16 for the oxygen atom, is a fundamental kind of particle from which all atoms are built up in nature The only known particle having a mass of approximately 1 and a positive charge is the hydrogen ion, this particle, therefore, has come to be considered as one of the structural components of all atoms and has been given the name, *proton* It will be remembered (page 50) that the hydrogen atom consists of one proton and one electron If the electron is lost, as it is in the formation of a hydrogen ion, the proton is all that is left of the atom, the proton and the hydrogen ion refer to the same particle Further evidence that protons exist in all atoms will now be given

8. Positive Rays

The discovery of cathode rays encouraged attempts to find positive rays emanating from the anode It was thought that these rays, if they exist, should travel in straight lines from the anode, and that in a tube, such as that of Figure 134, they should strike the cathode If the cathode is perforated by a cylindrical opening, a pencil of positive rays should pass through the cathode into the region beyond Here they may be studied without the interference of the cathode rays in the tube proper Such rays have been observed Their deflections in a magnetic or electrical field are in the opposite direction to the deflections of electrons in the same fields For this reason, and also because they travel toward and through the cathode, the assumption that they are made up of positively charged particles appears to be justified The opening in the cathode through which they pass is sometimes called a canal, and hence, the rays are spoken of as *canal rays*

The particles of which positive rays are composed are ions — positively charged atoms or even molecules They do not emanate from the anode, as was first thought, but they are produced by impacts of cathode-ray particles, or electrons, with atoms and molecules of the gas in the tube, they vary, therefore, in charge and mass with the character of the gas The smallest positively charged particle identified in positive rays is the hydrogen ion (proton), and here is further evidence that this particle may be the positively charged component of other atoms

9. Protons as Units of Atomic Structure

The evidence which we have presented thus far does not necessarily convince one that all atoms contain protons There is no doubt of the part played by the electron as a structural unit in the building up of atoms, but the part played by the proton needs verification We must show, if possible, that hydrogen atoms, or hydrogen ions, actually exist in the structures of all other atoms The best evidence that this is true is to be found in the results of the experiments described in the following section

10 The Artificial Disintegration of Atoms

If atoms contain protons, it should be possible to liberate them if the atoms are decomposed The emission of positively charged atoms of hydrogen would correspond to the emission of electrons and alpha particles by the radioactive elements Rutherford and others, as long ago as 1919, decomposed atoms of nitrogen, aluminum, and other common elements by bombarding them with high-speed alpha particles from radium C or radium C′ When these alpha particles strike atoms and molecules placed in their path, other particles are produced These are lighter than the alpha particles, and they travel for relatively long distances through the air or other substances before they are stopped. Hence they possess relatively large amounts of energy In fact, their

energy appears to be greater than the energy of the alpha particles which produce them The ranges of these particles are the same, or about the same, as the ranges of hydrogen atoms that are struck and driven forward when alpha particles are passed through pure hydrogen or through gaseous compounds of hydrogen Furthermore, the ratio of the charge of one of these particles to its mass can be determined by the same method that Thomson used in determining the ratio of the electron's charge to its mass The result confirms the conclusion that the particles liberated from nitrogen, aluminum, and other atoms are protons These experiments, probably more than any other direct source of evidence, indicate that the electrically positive unit of the atom's structure is the proton

11. The Neutron

When atoms of certain elements, such as beryllium or boron, are bombarded by alpha particles, uncharged particles called neutrons are emitted They have a mass of about 1 00893 and a velocity that is about one-tenth that of light These particles were first thought to consist of an electron and a proton in very close association and were sometimes referred to as electron-proton pairs At present the general opinion is that the neutron is an independent, definite particle Under certain conditions it may be made to disintegrate, whereupon it ejects an electron and becomes a proton Since they carry no charges, neutrons can penetrate materials (even several feet of lead) much more effectively than electrons and protons, which are retarded by the charged particles of the atoms through which they pass

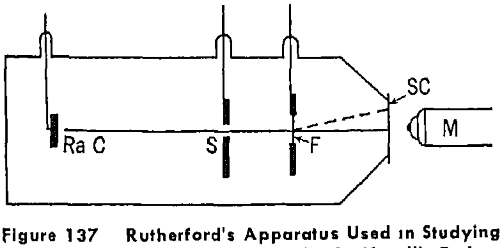


Figure 137 Rutherford's Apparatus Used in Studying the Deflections of Alpha Particles by Metallic Foils

The alpha particles were produced by Radium C and passed through the foil F, eventually striking the fluorescent screen SC, where they were observed with the aid of the microscope, M

12 The Nuclear Theory of Atomic Structure

The problem of the distribution of positive and negative charge within the atom has been the subject of many studies and has led to many answers Sir J J Thomson pictured the atom as a sphere through which the positive charge was distributed Here and there in this sphere of positive charge, the electrons lay much like "plums in a pudding" Thomson showed that the electrons would arrange themselves in concentric circles or groups within the positive sphere The number of electrons in each group depended upon the size of the circle, being smallest for the circle next the center This model of the atom, however, was not satisfactory It failed to explain several points in the behavior of the atom It failed particularly in explaining the results of the experiments described in the next paragraph

In order to gain some information on this problem, Rutherford shot rapidly moving alpha particles through thin sheets of metals He used, for example, a very thin gold foil On one side of the foil he placed the radioactive substance which emitted the alpha particles, and on the other a phosphorescent screen The latter was observed with a microscope, and the alpha particles striking within a certain area on the screen in a definite period of time were counted Rutherford believed that an alpha particle which passed close to an electron in its passage through the foil would be only slightly deflected Such deflections would not be sufficiently great to prevent the particle from striking the screen If the alpha particle was greatly deflected, it would not strike the screen He found that almost all the swift alpha particles which were emitted in the direction of the foil and screen were deflected, if at all, only slightly This was

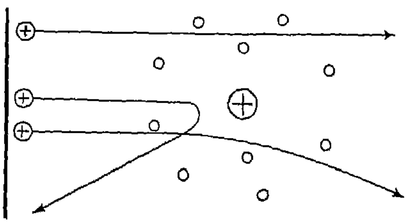


Figure 138 Deflections of Alpha Particles by an Atom The large center circle represents the nucleus of an atom of metal in the foil The small circles around it represent the planetary electrons

indicated by the fact that approximately the same number struck the screen, when the foil of gold was placed in front of it, as when there was no obstruction But now and then an alpha particle (one in many thousands) appeared to be deflected so strongly that it did not strike the screen at all, but was deflected through a large angle In some instances, the particle was deflected backward towards its source

Rutherford interpreted these results as meaning that the alpha particles usually met no deflecting forces, or very small forces such as might be exerted by electrons, in their passage through the space occupied by the atoms This means, of course, that most of the space occupied by the atom is empty As regards the positive charge of the atom, it means that the protons are collected in a very small space somewhere within the atom This idea is supported by the fact that only rarely in its passage through the foil does an alpha particle meet, or pass near, a body which repels it very strongly From the direction in which the alpha particle is deflected, it is obvious that the deflecting body carries a like (positive) charge And from the extent of the deflection it is obvious that the alpha must approach, at times, very close to a deflecting particle, since the very great force which it evidently exerts could not be exerted at a very great distance In short, it appears that the deflecting body acts almost as a positive charge located at a *point* would act

Rutherford reasoned, therefore, that the positive charge of the atom (all the protons) is located in a very small region at the center of the atom He called this portion of the atom the *nucleus* Since all the protons are located in the nucleus, it is from this source that alpha particles are emitted during the radioactive disintegration of certain atoms Beta particles may also come from the nucleus The protons and neutrons which are emitted by atoms under bombardment by swift alpha particles come from the same source We know very little concerning the structure of the nucleus The beta particles that are liberated may be produced by the disintegration of neutrons, in which case protons would be left in the nucleus

13 The Composition of the Nucleus

At one time it was thought that the nucleus of the atom contained electrons and protons The present opinion is that it contains only *protons* and *neutrons* Since each proton or neutron has a mass of approximately 1 (as compared with 16 for the oxygen atom), the atomic weight if we neglect the small mass of the electron, is equal approximately to the number of protons and neutrons in the nucleus The number of units of charge on the nucleus is equal to the number of protons It is this charge that attracts electrons and holds them in their orbits The number of these electrons is the same as the number of protons in the nucleus

The nucleus of heavy hydrogen, or deuterium, contains one proton and one neutron, ordinary hydrogen has a single proton for a nucleus The helium nucleus consists of two protons and two neutrons The number of protons and neutrons combined in the nuclei of other atoms is equal to the whole number nearest the atomic weight of each element The nuclei of isotopes differ only in the number of neutrons in their atomic nuclei

14 Atomic Numbers

The quantity of charge on any nucleus is determined solely by the number of protons in that nucleus. Each proton contributes

one unit of positive charge and this is equal in size to the electron's charge As we pass from one element to the next in the periodic table, protons are added one at a time, together with one or more neutrons The nuclear charge increases, therefore, by one unit at a time, that of hydrogen is 1 and uranium is 92 This nuclear charge can be measured By counting the alpha particles that pass through the foil and strike the screen in Rutherford's experiment, one can determine the number of alpha particles which pass through the gold foil without being deflected sufficiently to throw them off the screen When the gold leaf is not in place, a similar count can be made of the particles which strike the screen in the same period of time The difference between the two counts will be the number of particles that are deflected to a greater extent than a certain minimum angle This number depends upon the size of the angle, the number of atoms in the foil, the charge on each atomic nucleus, and the charge, mass, and velocity of the alpha particle Since the values of all the other factors are known or can be determined, the nuclear charge of the atom can be calculated

The results obtained by the method described above showed that the number of units of positive charge on the nucleus of an atom is the same as the number which gives the position of the element in the periodic table Long before Rutherford's measurements had been made, the number representing the position of an element in the periodic classification had been called the *atomic number* of that element We may say, therefore, that the atomic number of an element is the same as the number of units of positive charge on the nuclei of its atoms Atomic numbers are now determined by Moseley's X-ray method

15. Positrons

The identification of the electron as a unit of negative charge led physicists to believe that there should be a corresponding positive particle, a *positive electron* The search for such particles was finally rewarded by their discovery among the products of certain atomic disintegrations They have the same quantity of charge per particle as the electron, but the charge is positive instead of negative Their mass is approximately equal also to the mass of electrons Such particles are called *positrons*

DISTRIBUTION OF THE ELECTRONS WITHIN THE ATOM

16 Introduction

In recent years, physicists and chemists have been most concerned with theories of nuclear structure, but earlier theories usually dealt with the arrangement of electrons about the nucleus It is with the latter problem that we are concerned at this time Instead of exact models (because it is not possible to determine at any one instant where all, or any, of the flying electrons of an atom are located), mathematical concepts and equations are most often used to express the facts that we know and the ideas that we have concerning the electrons' contribution to the structure of an atom

Nevertheless, some models, although physically unreal, have been very useful, particularly to the chemist Such models are very helpful in explaining, for example, the valences of different elements, and also in explaining how different atoms unite to form molecules Although incapable of showing the actual atomic mechanism and its operation, these models represent — even in a physical sense — a fairly satisfactory, qualitative explanation of atomic structure As such they have served to encourage and direct thousands of studies dealing with the structure of matter For this reason, as well as for the aid which they offer in explaining chemical behavior, models of atomic structure are important The first models employed by chemists were suggested in 1916 by Lewis, and later (1919) were extended and somewhat modified by Langmuir These

have often been called static models, because the electrons were placed in definite positions about the nucleus rather than in orbits in which they rotated around the nucleus For the most part, the theories of Lewis and Langmuir are now only of historical interest, although in earlier days they served as stimulating guides to study and research

17 The Bohr Theory

Of the various atomic models which have been suggested from time to time, we shall confine our study to that proposed by Bohr Aside from the purely mathematical methods of dealing with the problem of atomic structure, models based upon Bohr's theory are probably more nearly accurate and are certainly more helpful than any other

Our present concept of the atom is based upon rather broad extensions of Bohr's original theory and pictures the atomic system as a miniature solar system. The nucleus is the sun and the electrons outside it are the planets Like the planets of our solar system, these electrons are thought to rotate around their "sun" If they do not, the stability of the atom cannot be explained If they rotate in orbits, they possess energy and are able to balance the pull, or attraction, of the positively charged nucleus, which tends always, of course, to draw them toward itself If, in some way, they are given additional energy, the electrons may fly entirely beyond the usual boundaries of the atom, or if smaller amounts of energy are absorbed by the electrons, they may rotate in larger orbits, farther removed from the nucleus

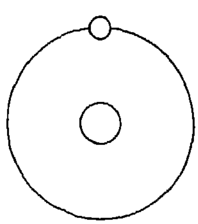


Figure 139 The Hydrogen Atom
Showing a proton in the center and the single planetary electron rotating in the orbit of smallest diameter

Under normal conditions, however, the attraction of the nucleus keeps them in rotation in what we may refer to as their "normal" orbits, that is, the smallest orbits that they can occupy within the atom

18 The Hydrogen Atom and Its Energy Levels

The hydrogen atom consists of a single planetary electron revolving around the nucleus, which in this case is a single proton The electron, however, may revolve in many orbits, depending on the energy which it possesses. Bohr's theory assumes that, as long as the electron rotates in the same orbit, it neither gains (absorbs) nor loses energy by emitting light If it gains energy, the electron moves to a larger orbit If it loses energy, it moves to an orbit of smaller radius

Since the electron is a part of the atom, and since the electron possesses different quantities of energy when it revolves in different orbits, the *energy state* of the atom as a whole may be said to vary with the orbit occupied by the electron Or putting the matter in another way, the different electron orbits may be said to represent different *energy levels* If the electron lay in the nucleus, its energy would be zero, and this condition would represent the zero energy level Hence, the orbit nearest the nucleus corresponds to the level of smallest energy and is called the first level

19. The Spectrum of Hydrogen and the Origin of its Spectral Lines

Bohr's theory of the structure of the hydrogen atom, as briefly outlined above, was based largely upon the lines in the spectrum obtained by examination of the light emitted by the element when it is made luminous.

The hydrogen spectrum consists of four series of lines in the infrared, visible, and ultraviolet sections of the complete spectrum (page 234) Neither the infrared nor the ultraviolet rays can be seen by the eye, but they can be detected and studied by substituting for the eyepiece of the spectroscope a photographic plate that has been sensitized to these rays, thus allowing a

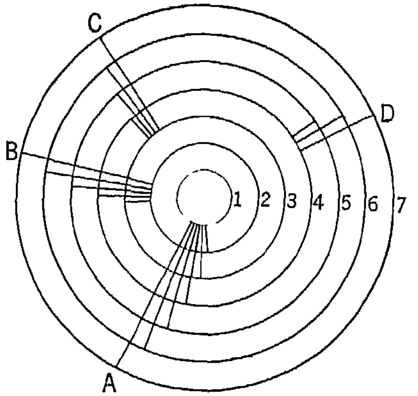


Figure 140 The Different Electron Orbits of the Hydrogen Atom

Four series of lines in the hydrogen spectrum are produced by the transition of electrons, from higher levels to the first (A series), to the second (B series), to the third (C series), and to the fourth (D series) orbits

photograph showing lines in these regions to be made

The frequency (velocity/wave-length) of any line in any of the four series of the hydrogen spectrum can be calculated by means of the following equation

$$v = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right),$$

where R is a constant for all of the lines, and n_1 and n_2 are integers. For one series, the Lyman, n_1 is 1 and n_2 is 2, 3, 4, 5, 6, etc In the Balmer series n_1 is 2 and n_2 is 3, 4, 5, 6, etc In the Paschen series n_1 is 3, and n_2 is 4, 5, 6, etc In the fourth series, the Brackett, n_1 is 4 and n_2 is 5, 6, etc

The Bohr theory of the atom offers at least a qualitative explanation of the four series and the individual lines of which each is composed (page 232) According to this theory, the electron of the hydrogen atom may revolve in any one of many orbits, and for each orbit there is a perfectly definite quantity of energy which the electron must possess to remain in that orbit This energy depends principally upon the mass of the electron, its velocity, and its distance (the radius of its orbit) from the atomic nucleus, growing larger as the electron is farther removed from the nucleus The orbits in which the electron can rotate are usually referred to by certain numbers, 1, 2, 3, 4, n An electron in the first orbit possesses, therefore, the smallest quantity of energy that it can possibly have associated with it Since all systems tend toward the lowest possible energy state, this orbit is called the normal orbit for the electron When hydrogen is acted upon by electrical energy in a discharge tube (page 233), we assume that electrons revolving in the first orbit of its atoms are forced out into larger orbits ($n > 1$) by absorbing energy When this happens, electrons from outer orbits or from outside the atom may move back toward the nucleus, and revolve in orbits for which n has smaller values and in which they possess smaller quantities of energy If the energy of an electron in the different orbits is represented by E_1, E_2, E_3, etc , a quantity of energy equal to $E_2 - E_1$ must be radiated into space when the electron moves from the second to the first orbit If the electron moves from the third to the first orbit, a quantity of energy equal to $E_3 - E_1$ is radiated, and so on Each radiated quantity of energy corresponds to a definite frequency (v), which is represented by a definite line in the spectrum of the element All the lines corresponding to the frequencies of the radiation resulting from shifts of electrons *to the first orbit* make up, according to Bohr's theory, the Lyman series of the hydrogen spectrum

Similarly, the lines of the Balmer series correspond to the frequencies of the radiation resulting from electron shifts from larger orbits to the second The lines in the Paschen and Brackett series correspond to shifts of electrons to the third and fourth orbits, respectively

Since the energy of an electron is smallest in the first orbit, transitions to this position result in the radiation of the largest quantities of energy The frequencies of the radiation resulting from these transitions are therefore greater and the wave-lengths shorter than those corresponding to transitions to the second, third, or fourth orbits The lines of the Lyman series lie, therefore, in the ultraviolet, and those of the Brackett series in the infrared The visible lines belong to the Balmer series

Not all of the series of lines in the spectrum of hydrogen were known at the time of Bohr's first statement of his theory of electron orbits Bohr predicted the others and the frequencies to which their lines correspond with a high degree of accuracy

20 The Distribution of Electrons in Different Levels of Atoms

We have already discussed the arrange-

ment of electrons in different groups, or levels, about the nuclei of atoms of the first forty elements (page 54) The distribution for the heavier and more complex atoms is shown in Table 10, in which, for convenience, we have also summarized the distribution of electrons in the lighter atoms The evidence upon which this distribution of electrons is based has been obtained from spectral data and from several other sources, a few of which are discussed briefly below

21. The Structures of the Inert Gases

The numbers of electrons in the atoms of the inert gases are evidently the numbers that are required to produce very stable arrangements, because these atoms are very stable None of their electrons can be removed without difficulty, and the atoms do not react by gaining, losing, or sharing any of the electrons that they have If the helium atom contains two electrons in the first group, the neon atom must contain eight in the second group, because its atomic number, and therefore its total number of electrons, is ten Since the other inert gases are very similar to neon, we may reason that they also contain eight electrons in the outermost groups of their atoms If this is true, then it appears that the arrangement of electrons in the different groups of their atoms is likely to be as follows

Helium	2					
Neon	2	8				
Argon	2	8	8			
Krypton	2	8	18	8		
Xenon	2	8	18	18	8	
Radon	2	8	18	32	18	8

This plan gives us a general scheme of arrangement, a skeleton so to speak, that we can use in predicting the numbers of electrons in the different groups of the atoms of other elements, as, for example, those that lie between neon and argon.

The atoms of the elements that follow immediately after any of the inert gases contain one electron that is relatively easily removed Hence this electron is believed to lie in the level next above the eight electrons of the inert gas The structure of the sodium atom may be represented as 2–8–1. The tendency of the sodium atom to lose *only* this single electron is explained by the great stability of the atom that contains eight electrons in the outermost group On the other hand, the chlorine atom has the structure 2–8–7 It lacks one electron of having the number required for maximum stability It is difficult, therefore, to remove any of the seven electrons of chlorine's outermost group Instead, the atom tends to gain an electron, thus completing the group and attaining an outer structure like that of argon

After argon (2–8–8) the first two electrons go into the fourth level (K, 2–8–8–1 and Ca, 2–8–8–2) From scandium to copper, however, the additional electrons are used to complete the third group, which is not filled until it contains eighteen electrons (Sc, 2–8–9–2, Cu, 2–8–18–1) For the next elements (zinc to bromine) electrons are added to those already present in the fourth group, until in bromine this group like the corresponding groups in fluorine and chlorine contains seven electrons (Zn, 2–8–18–2, Br, 2–8–18–7)

In krypton the fourth group contains eight electrons, and hence, the next two that are added go into the fifth level (Rb, 2–8–18–8–1, Sr, 2–8–18–8–2) For the next elements (yttrium to silver) the electrons that are added go to build up the fourth group from eight to eighteen (Y, 2–8–18–9–2, Ag, 2–8–18–18–1, Cd, 2–8–18–18–2) The fifth group is then built up until it contains seven electrons in iodine and eight in xenon (I, 2–8–18–18–7, Xe, 2–8–18–18–8) In the next two elements (cesium and barium) the two electrons that are added go into the sixth group (Cs, 2–8–18–18–8–1, Ba, 2–8–18–18–8–2) In lanthanum an electron is added to the fifth group (La, 2–8–18–18–9–2) and then from cerium to lutecium the fourth level is built up from eighteen to thirty-two (Ce, 2–8–18–19–9–2, Lu, 2–8–18–32–9–2) The fourth group is now completely filled From hafnium to gold the electrons that are added build up the number in the fifth group to eighteen (Au, 2–8–18–32–18–1). The sixth group is then built up until it contains seven in element 85 and eight in radon (85, 2–8–18–32–18–7; Rn, 2–8–18–32–18–8): the next

TABLE 10

Distribution of Electrons in Atoms

Period	Electron Levels	1a	2a	3b	4b	5b	6b	7b	8			1b	2b	3a	4a	5a	6a	7a	0
		H																	He
1	1	1																	2
		Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
2	1	2	2											2	2	2	2	2	2
	2	1	2											3	4	5	6	7	8
		Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	A
	1	2	2											2	2	2	2	2	2
3	2	8	8											8	8	8	8	8	8
	3	1	2											3	4	5	6	7	8
		K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	2	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	3	8	8	9	10	11	13	13	14	15	16	18	18	18	18	18	18	18	18
	4	1	2	2	2	2	1	2	2	2	2	1	2	3	4	5	6	7	8
		Rb	Sr	Y	Zr	Cb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	2	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
5	3	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
	4	8	8	9	10	12	13	14	15	16	18	18	18	18	18	18	18	18	18
	5	1	2	2	2	1	1	1	1	1		1	2	3	4	5	6	7	8
		Cs	Ba	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	2	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
6	3	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
	4	18	18	18	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
	5	8	8	9	10	11	12	13	14	15	16	18	18	18	18	18	18	18	18
	6	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	3	4	5	6	7	8
		Fr	Ra	Ac**															
	1	2	2	2															
	2	8	8	8															
	3	18	18	18															
	4	32	32	32															
	5	18	18	18															
	6	8	8	9															
	7	1	2	2															

* Rare Earths — Lanthanum Series

	Ce	Pr	Nd	Il	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
2	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
3	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32
5	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
6	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2

** Rare Earths — Actinium Series

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm
1	2	2	2	2	2	2	2
2	8	8	8	8	8	8	8
3	18	18	18	18	18	18	18
4	32	32	32	32	32	32	32
5	19	20	21	22	23	24	25
6	9	9	9	9	9	9	9
7	2	2	2	2	2	2	2

two electrons then go into group seven (Ra, 2–8–18–32–18–8–2) and in the last few elements (actinium to curium the electrons go to build up the fifth group from 18 in actinium to 25 in curium (Table 10)

22 Ionization Potentials of the Elements

The ionization potential of an element represents the strength of the electric field in volts per centimeter required to remove the most loosely bound electron from an atom of the element in its gaseous state The ionization potentials of most of the elements are shown in Figure 141 It will be noted that the potentials required to remove one electron from an atom of each of the inert gases are relatively very high, and that it is small for each element following an inert gas in the order of atomic numbers Thus, the potentials of lithium and sodium are both about five volts, while for helium and neon they are 20–25 volts Beginning with lithium, the voltage required to remove an electron from an atom increases gradually until it reaches a maximum again for neon There is a sudden decrease at this point to another minimum potential for sodium, followed by another series of increases until argon is reached For potassium the potential again drops to a minimum, somewhat below the ionization potential for sodium From calcium to zinc there is only a slight change in the potential, but from zinc to krypton there is another series of gradual increases, with another maximum for krypton, followed by another sudden drop to a minimum for rubidium

The ionization potentials of the elements, therefore, support in every way the arrangement of electrons that we have previously described The energy required to remove an electron from an atom depends upon the nuclear charge, and as the charge increases, for example from lithium to neon, the ionizing potential increases Another factor enters the picture and dominates the situation in the case of sodium The nuclear charge is greater than for any of the elements from lithium to neon, but the electron is far easier to remove, and hence we must conclude that in the atom of sodium the electron that is removed must be farther from the nucleus than any of the electrons in atoms of elements below sodium Evidently, then, all the electrons that are added one by one in the atoms of the elements from lithium to neon are approximately equally distant from the nucleus This group must consequently contain eight electrons

By similar reasoning we can determine the numbers of electrons in other groups It is also possible to obtain additional useful information by measuring the ionization potentials required to remove another electron, and even two or three more electrons, from the atom after the first step in the

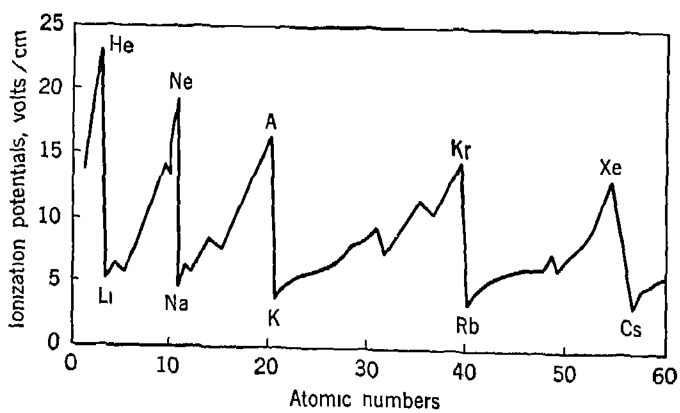


Figure 141. The Ionization Potentials of the Elements in their Gaseous States

ionization has been completed by removing the most loosely bound electron.

23. *Atomic and Ionic Radii*

Evidence supporting the theory of electron distribution in the different groups or levels of the atom can be found in the data dealing with the sizes of atoms and ions. Such data are given in Table 11.

Note that the radii of the atoms decrease for the elements in period two from lithium to fluorine and in period three from sodium to chlorine. As the charge of the nucleus increases it draws closer to itself the electrons in the groups around it, and electrons become increasingly difficult to remove. Note the increases in size for each of the group-one metals, lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium. It is in their atoms that a new group is started. Note, also, that their atoms increase gradually in size from lithium to cesium. The valence electron is most easily removed from the largest of these atoms, cesium, this element, therefore, is most active and most readily forms positive ions, Cs^+. Note, also, the increase in size of atoms of fluorine, chlorine, bromine, and iodine. The iodine atom is the largest of these, and hence it has the weakest attraction for electrons, and is least active as a non-metal. Note, finally, that for the transitional elements in the middle of the first long period (4) — vanadium to nickel — the radii are all of about the same size. In the atoms of these elements the electrons that are added go to complete the third group, and each contains the same number (2) in the group on the outside, hence there should be no great differences in the size of these atoms. From copper to bromine the fourth group is being built up from one to seven electrons, here, too, little change in size is to be noticed, except for a slight, gradual decrease as the nuclear charge increases.

Upon the basis of the sizes of their atoms, differences in the properties of the elements of a family are readily explained. Cesium, for example, has larger atoms than sodium (see atomic radii, Table 11, and hence the single electron in the valence shell of the cesium atom is more easily removed than the electron of the sodium atom, because it is farther away from the nucleus and is held less firmly. Cesium, therefore, is more active than sodium in reacting with chlorine and other elements whose atoms can acquire electrons.

On the other hand, fluorine and chlorine are more active than iodine because their atoms are smaller than iodine atoms. The small atom of fluorine, for example, attracts very strongly and holds very firmly the electron it needs to complete its outermost shell, because this shell is close to

TABLE 11

Radii of Atoms and Ions

(in Angstrom units. One unit equals one hundred-millionth of one centimeter)

Element	Atomic radius	Ionic radius
Hydrogen	0.37	1.36, H^-
Lithium	1.50	0.68, Li^+
Beryllium	1.112	0.39, Be^{++}
Boron	0.7	0.24, B^{+++}
Carbon	0.77	——
Nitrogen	0.53	1.71, $N^{\equiv}$
Oxygen	——	1.40, $O^{=}$
Fluorine	0.68	1.33, F^-
Neon	1.60	——
Sodium	1.86	0.98, Na^+
Magnesium	1.595	0.71, Mg^{++}
Aluminum	1.48	0.55, Al^{+++}
Silicon	1.172	0.44, Si^{++++}
Phosphorus	1.08	2.12, $P^{\equiv}$
Sulfur	1.06	1.85, $S^{=}$
Chlorine	0.97	1.81, Cl^-
Argon	1.91	——
Potassium	2.27	1.33, K^+
Calcium	1.97	0.98, Ca^{++}
Titanium	1.45	0.62, Ti^{++++}
Vanadium	1.313	0.59, V^{+++++}
Chromium	1.246	0.65, Cr^{+++}
Manganese	1.24	0.91, Mn^{++}
Iron	1.238	0.83, Fe^{++}
Cobalt	1.25	0.82, Co^{++}
Nickel	1.24	0.78, Ni^{++}
Copper	1.275	0.96, Cu^+
Zinc	1.33	0.74, Zn^{++}
Gallium	1.22	0.62, Ga^{+++}
Germanium	1.22	0.53, Ge^{++++}
Arsenic	1.25	2.22, $As^{\equiv}$
Selenium	1.16	1.96, $Se^{=}$
Bromine	1.13	1.96, Br^-
Krypton	2.0	——
Rubidium	2.43	1.48, Rb^+
Strontium	2.14	1.15, Sr^{++}
Iodine	1.35	2.19, I^-
Xenon	2.2	——
Cesium	2.62	1.67, Cs^+
Barium	2.17	1.31, Ba^{++}

the nucleus In the iodine atom, the additional electron must go into a group which is relatively far away from the nucleus and is held less firmly When the atoms have acquired electrons and have become negatively charged ions, F^-, Cl^-, I^-, the iodide ion parts with its additional electron rather easily and, therefore, is readily oxidized back to the free element The fluoride and chloride ions are more difficult to oxidize, because the electrons they have acquired are more firmly held Similarly, the elements of the nitrogen family (nitrogen to bismuth) become more like the metals as the atomic weight and atomic number increase, because in the larger atoms, e g , bismuth, the electrons are held less firmly, electrons are thus more easily removed, and the atoms may give up at least some of their valence electrons and act as metals do in forming positively charged ions, such as Bi^{+++} and Sb^{+++} The other elements of this family do not form such ions, they form compounds by sharing electrons

24. Some Factors that Determine the Type of Bond that Atoms Form

From left to right in one of the periods of the Periodic Table, the elements have increasingly greater ionization potentials (i e , more and more energy is required to remove an electron from an atom), and increasingly smaller atomic and ionic radii (i e , the atoms of successive elements have larger nuclei containing more protons which draw and hold closer to themselves the different electron-groups of the atom) Thus, the sodium atom of group one in the third period has little attraction for its single valence electron, and this electron is relatively far removed from the nucleus Sodium, therefore, easily loses its valence electron to chlorine, for example, and thus forms sodium chloride, an ionic compound Magnesium chloride likewise is ionic In aluminum chloride, however, we find a compound which, in its pure state, displays many of the properties of covalent compounds The high ionization potential of aluminum, and its small atomic radius, as compared with sodium, would lead us to expect that the atom of aluminum would have considerable attraction for electrons, and evidently this attraction is strong enough to cause aluminum to share electrons with chlorine instead of giving them up completely In carbon tetrachloride, CCl_4, the positive charge of the nucleus is still greater, the atomic radius still smaller, and the tendency to yield electrons to chlorine still weaker for carbon than it is for aluminum Although the aluminum ion, Al^{+++}, is formed and does exist as a hydrated ion — combined with molecules of water — in aqueous solutions, the carbon ion, C^{++++}, is unknown

We see, therefore, that the type of bond — ionic or covalent — that the atoms of an element are likely to form depends upon the energy, as measured by the ionization potential, required to remove electrons from the atoms This energy, in turn, depends upon the size of the atom, as measured by the atomic radius, and upon the positive charge of the nucleus The formation of ionic bonds by positive elements, especially the metals, is favored by large atomic radii and small nuclear charges The type of bond also depends, of course, upon the attraction that the atoms of the more non-metallic of the two combining elements have for electrons, and hence we might expect chlorine to form ionic compounds, whereas nitrogen or phosphorus or carbon might form covalent compounds with the same element

25 Variable Valence Numbers of the Transition Elements

The iron atom in group eight possesses a positive valence in its compounds and appears to lose electrons, since it forms positive ferric and ferrous ions ($Fe^{+++}Cl_3^-$ and Fe^{++} Cl_2^-) This atom contains eight more electrons than argon, but iron does not lose eight electrons There are probably only two or three electrons in the *outermost* group of its atoms (Table 10) This condition is also true, in general, of many of the *A* elements of the long periods of the periodic table (the transition elements, such as chromium and manganese (see Table 10, page 269)

If the outermost group of the iron atom contains only two electrons (Table 10), then when this atom has a valence number of 3, an electron from the next lower group must be released when the ferric (Fe^{+++}) ion is produced It appears that a similar change occurs in many of the elements that have variable positive valences — Cu^{+}, Cu^{++}, Mn^{++}, Mn^{+++}, Cr^{++}, Cr^{+++}, etc Losses of electrons from an inside group can occur only when that group is not stable, or filled, thus, in the sodium atom the group next to the one on the outside contains eight electrons and consequently does not lose any The sodium atom, therefore, never has any valence number other than + 1

Review Exercises

1 What are some of the sources of evidence upon which theories of atomic structure are based?

2 Describe a cathode-ray tube What facts concerning cathode rays indicate that they are composed of negatively charged particles?

3 By what method did Thomson determine the mass and charge of the cathode-ray particle?

4 How did Millikan demonstrate the "atomic" character of electrical charge? How did he determine the unit of charge?

5 What are some of the methods by which electrons can be liberated from different forms of matter?

6 What is a proton? What is the relation of a proton to the hydrogen atom?

7 Of what are positive "rays" composed and how are they produced?

8 How are non-radioactive atoms disintegrated? What are the products of the disintegration?

9 What is a neutron? How are neutrons liberated from atoms?

10 Upon what evidence is the nuclear theory of the atom based? What is the composition of the nucleus? How do the nuclei of different kinds of atoms differ?

11 Describe the structure of an atom of hydrogen according to Bohr's theory What is the arrangement of electrons in each of the first nineteen elements of the periodic table?

12 Why do we believe that the maximum number of electrons in the first group of orbits is two, and in the second, eight?

13 How does Bohr's theory of atomic structure explain the radiation of energy by an atom?

14 How does this theory account for the fact that some of the radiation by atoms of hydrogen is in the region of visible light and some in the region of the ultraviolet?

15 What changes occur in the structures and electrical condition of atoms of sodium and chlorine when they react? Why does an atom of magnesium react with one of sulfur but with two of chlorine?

16 Describe the atoms of the following elements as to (1) number of electrons in each group, (2) number of protons in the nucleus, (3) atomic number, and (4) maximum positive and negative electrovalence numbers of the elements aluminum, sulfur, fluorine, calcium, and zinc

17 What information concerning the atomic structures of different elements can be obtained from ionization potentials?

References for Further Reading

Briscoe, H T, *The Structure and Properties of Matter*

Darrow, F L, *The Story of Chemistry*, chap III New York Blue Ribbon Books, 1930

Jaffe, B, *Crucibles*, chaps XIV–XVI

J Chem Ed, **3**, 1110, 1254, 1426 (1926), **4**, 73, 220, 1008, 1335 (1927), **5**, 1135, 1473, 1639 (1928), **6**, 906 (1929), **7**, 138 (1930), **10**, 233 (1933), **11**, 313, 476 (1934), **12**, 76 (1935), **13**, 303 (1936), **15**, 575 (1938), **16**, 283 (1939), **17**, 481 (1940), **18**, 515 (1941)

Robertson, J K, *Atomic Artillery* New York D Van Nostrand Company, 1937

Rutherford, E R, *The Newer Alchemy*

Scientific American, **153**, 70, 300 (1935), **154**, 5 (1936), **159**, 302 (1938), **163**, 16 (1940), **164**, 282 (1941)

19

ATOMIC NUCLEI AND ISOTOPES

A small amount of matter, the product of a chain of huge, specially constructed industrial plants, was made to release the energy of the universe locked up within the atom from the beginning of time

WAR DEPARTMENT RELEASE ON NEW MEXICO TEST OF ATOMIC BOMB, JULY 16, 1945

1. Introduction

In this chapter, we shall be concerned, primarily, with the composition of atomic nuclei and with the changes by which nuclei of one variety of atoms are converted into the nuclei of other atoms Isotopes are also discussed at this time because (1) the atoms of the isotopes of one element differ only in the composition of their nuclei, and (2) some knowledge of the subject is required for an understanding of the changes that occur in the transmutation processes by which one variety of atom is converted into one or more other varieties

ISOTOPES

Previously (page 51) we have defined isotopes and explained the differences in the structures of their atoms We now turn our attention to the experimental methods used to identify the different isotopes of an element and to determine their relative masses

The belief that there is but one kind of atom for most elements persisted in chemistry even after the discovery of the isotopes of lead and other elements of the radioactive series It was thought, for no good reason, that only elements associated in some way with the phenomenon of radioactivity exist in isotopic atomic forms The correction of this view and the discovery of the isotopes of non-radioactive elements came about as a result of Sir J J Thomson's studies of positive-ray particles

2 Positive-Ray Analysis

The particles composing positive rays are electrically charged atoms and molecules, or *ions*, and their masses and charges vary, therefore, with the character of the small amount of gas in the tube They are produced by the effects of cathode-ray particles (or electrons) upon atoms and molecules of this gas, the impacts result in the expulsion of one or more electrons and the production of positively charged ions Positively charged particles produced in the region between the anode and cathode of a tube like that shown in Figure 142 move under the influence of a difference of potential toward the cathode If the cathode is perforated by a small opening, a pencil of rays will pour through it and can be detected and studied in the region beyond See Figure 142

Using Sir J J Thomson's procedure, let us consider the positive particles produced in a discharge tube under the influence of a difference in potential of some thirty or forty thousand volts After passing through the cathode of such a tube, the positive particles are deflected by being passed through an electrical and a magnetic field and finally allowed to strike the screen or photographic

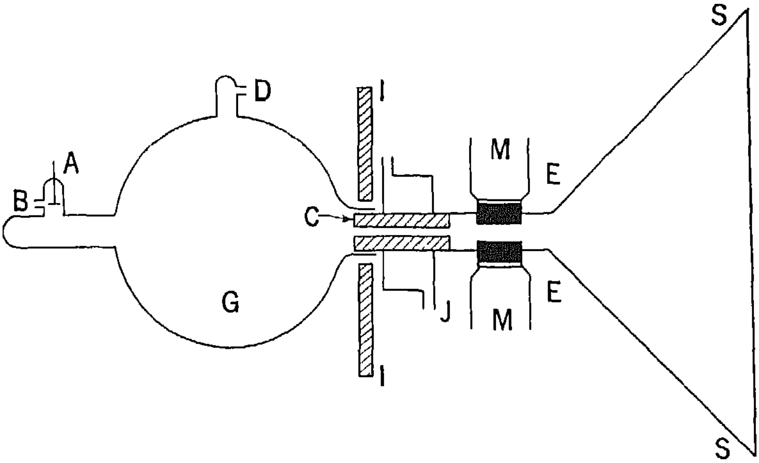


Figure 142 Thomson's Positive-Ray Tube

Positive particles originate in G and pass through the opening in the cathode C into the electrical field (EE) and magnetic field (MM) J is a cooling jacket through which cold water flows I is an iron shield to prevent positive particles in G from being deflected by the magnet

plate, *SS* The electrical field alone causes particles of the same mass and charge, or particles having the same ratio of charge to mass, e/m, to be deflected along the line $E - E$ (Figure 143), the exact point at which each particle strikes being determined by the velocity of the individual particle The magnetic field deflects the particles in circular paths which lie in a plane perpendicular to the field and also to the direction of the electrical deflection This field when acting alone, therefore, will deflect similar particles along the line $M - M$ at points where the circular paths intersect the screen

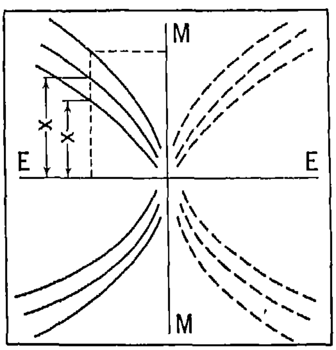


Figure 143 Parabolas Produced by O_2^+ Particles (Lowest), O^+ Particles (Middle), and a Lighter Particle, Such as N^+ (Top)

The extent of the deflection of a particle depends upon the strengths of the deflecting fields, the mass, charge, and velocity of the particle, and the dimensions of the apparatus When acted upon by both fields simultaneously, particles possessing the same mass and the same charge (or the same e/m) will strike the screen or plate at different points, depending upon their velocities, along a curve that lies between $E - E$ and $M - M$ Particles possessing different masses or charges produce other curves, each curve representing the points at which all particles having the same ratio of e/m strike the screen From comparisons of the curves made by different kinds of particles, some of which have known masses and charges, all the particles can be identified and their masses determined The curves lie to the right or left of M – M and above or below E – E depending upon the directions of the deflecting fields

3 Discovery of the Isotopes of the Stable Elements

During the course of many experiments with positive particles, Thomson was puzzled by the appearance of two parabolas when-

ever neon was present in the tube Both of these curves appeared to be due to atoms of this element, although neither corresponded exactly to the accepted atomic weight of neon, 20 2 The possibility that they might be due to other particles had to be eliminated, and this was done The two parabolas showed that they were produced by particles which possess masses of 20 and 22, respectively, as compared to 16 for the atom of oxygen This could mean but one thing There must be two kinds of neon atoms (three are now known), and the atomic weight of 20 2, which is usually accepted as the atomic weight of the element, is the average of these two values The two kinds of neon are, however, always mixed in the same proportion, since the average atomic weight does not vary

4 Aston's Mass Spectrograph

Thomson's classical experiments with positive rays led directly to the discovery of the isotopes of the stable (non-radioactive) elements Thomson's original apparatus was considerably modified by Aston, who used it to determine the number of isotopes of all the elements and their atomic weights In Aston's apparatus (Figure 144) the electrical and magnetic fields are applied at right angles to each other and at different positions, as shown in the figure The particles are first deflected by the electrical field, and the original beam is thus divided into a number of parts because of the different degrees of deflections of particles of different velocities The deflected particles then pass into the magnetic field where they are again deflected If the positions of the different parts of the apparatus are properly adjusted, the magnetic field will bring to a focus on the photographic plate all the particles which have the same charge and mass but different velocities Instead of being scattered along a parabola as in Thomson's tube, the particles are all concentrated on a very small area of the plate Thus, a few which would produce a very faint parabola may be recognized much more clearly by Aston's method By measuring the position of the spot which is produced by any one kind of particles, in relation to the spots formed by other particles of *known* charge and mass, the ratio of the charge to the mass (e/m) for that kind of particle is determined Later modifications of Aston's apparatus are said to give results which are accurate to one part in ten thousand Because it separates particles of different masses into a spectrum, somewhat like the spectrum into which a

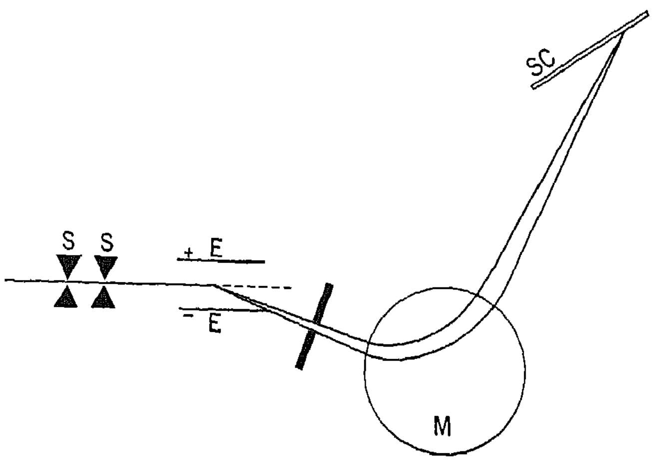


Figure 144. Aston's Mass Spectrograph
SS is the slit system; EE, the electrical field; M, the magnetic field; and SC is the screen or photographic plate.

TABLE 12

Isotopes of Some of the Elements *

Element	Mass Numbers of Isotopes (in order of abundance)
Hydrogen	1, 2, 3
Helium	4, 3
Lithium	7, 6
Beryllium	9
Boron	11, 10
Carbon	12, 13
Nitrogen	14, 15
Oxygen	16, 18, 17
Fluorine	19
Neon	20, 22, 21
Sodium	23
Magnesium	24, 25, 26
Aluminum	27
Silicon	28, 29, 30
Phosphorus	31
Sulfur	32, 34, 33
Argon	40, 36, 38
Potassium	39, 41, 40
Calcium	40, 42, 43
Titanium	48, 46, 47, 49
Iron	56, 54, 57, 58
Cobalt	59, 57
Nickel	58, 60, 62, 61, 64
Copper	63, 65
Zinc	64, 66, 68, 67, 70
Arsenic	75
Selenium	80, 78, 76, 82, 77, 74
Bromine	79, 81
Krypton	84, 86, 82, 83, 80, 78
Rubidium	85, 87
Strontium	88, 86, 87, 84
Zirconium	90, 92, 94, 91, 96
Silver	107, 109
Cadmium	114, 112, 110, 111, 113, 116, 106, 108
Tin	120, 118, 116, 119, 117, 124, 122, 112, 114, 115
Antimony	121, 123
Tellurium	130, 128, 126, 125, 124, 122, 123, 120
Iodine	127
Xenon	132, 129, 131, 134, 136, 130, 128, 124, 126
Cesium	133
Barium	138, 137, 136, 135, 130, 132
Gold	197
Platinum	195, 194, 196, 198, 192
Mercury	202, 200, 199, 201, 198, 204, 196
Lead	208, 206, 207, 204

* In most instances radioactive isotopes have not been included

spectrograph analyzes a beam of light, Aston's device has been called the *mass spectrograph*

5 Aston's Determination of Isotopes

The results secured by Aston's original mass spectrograph indicated that the masses of the atoms of all elements are whole numbers when represented on the usual scale of atomic weights This was true in all cases except hydrogen for which the usually accepted value of 1 008 appeared to be correct Later results, however, proved that this first conclusion was incorrect When Aston's apparatus and methods were refined and modified so that the results were accurate to one part in ten thousand, it was found that the mass of an atom of each of the isotopes of some elements was slightly less than a whole number as compared to oxygen For others, the mass was found to be slightly greater than a whole number

A list of the isotopes of some of the more common elements is given in Table 12 The different isotopes of an element are identified by their mass numbers, that is, the whole numbers nearest their atomic weights

6 The Packing Effect

Table 13 lists the masses of atoms of some of the isotopes of the lighter elements It will be noted that the mass of any atom differs slightly from a whole number In some cases it is slightly greater and in others slightly less than a whole number According to the theory of nuclear structure that has already been presented, the nucleus of any atom (except hydrogen) is composed of neutrons and protons An examination of the values in Table 13, however, shows that the actual mass of the atom does not correspond to the total mass of the protons and neutrons that the atomic nucleus is assumed to contain, although we do not know of any other particles that could act as units of the structure of the nucleus Therefore, if we still assume that the nucleus contains only protons and neutrons, we must assume

TABLE 13

Masses of Atoms of Isotopes

Element	*Mass Number of Isotope*	*Mass of Atom* (by physical methods)
Lithium	6	6.0167
	7	7.0180
Carbon	12	12.0036
	13	13.0076
Nitrogen	14	14.0073
	15	15.0048
Neon	20	19.9986
	22	21.9985
Magnesium	24	23.9938
Chlorine	35	34.9796
	37	36.9777

that these particles suffer a slight reduction of mass when they are packed together to form the nucleus of an atom. This loss of mass is called the *packing effect*. As we shall show in the following sections of this chapter, there is proof that the mass that is lost is converted into energy.

If the packing effect upon the masses of protons and neutrons is real, one would expect the effect to vary somewhat in different atoms. An examination of the masses of atoms, as shown in Table 13, shows that the effect does vary. The effect is about the same for the isotopes of one element, but when we compare the losses of mass for the isotopes of one element with the losses for the isotopes of another element, we find marked differences. In the atoms of chlorine, for example, the loss of mass by protons and neutrons appears to be greater than the loss in atoms of lithium.

7. The Equivalence of Mass and Energy

About 1905, Einstein suggested that mass and energy are equivalent and that the quantity of energy E equivalent to the mass m could be calculated by the equation

$$E = mc^2,$$

where c is the velocity of light. This principle suggested many interesting possibilities. For example, the nucleus of an atom must be a stable system, otherwise it would not exist. Since it is stable, energy must be expended in separating the different particles that compose it. Now if mass and energy are really equivalent, the expenditure of energy in breaking up the nucleus of an atom should result in an increase in mass, and hence the combined weight of the free protons and neutrons produced by the disintegration of a nucleus should be greater than that of the nucleus itself. The consideration of the helium atom, or rather the alpha particle, indicated that this was true. This particle contains two protons, each having a mass of 1.00758, and two neutrons, each of 1.00893.[1] The four particles should have a combined mass of $(2 \times 1.00758) + (2 \times 1.00893)$, or 4.03302 mass units. But as the mass of the alpha particle is actually only 4.00280 mass units, it appears that $4.03302 - 4.00280$, or 0.03022, units of mass disappeared when the four particles combined to make the nucleus of an atom of helium. By Einstein's equation this quantity of mass should be equivalent to 4.5×10^{-5} ergs of energy per alpha particle. For one gram-molecular weight of helium, the quantity of energy involved would be 2.7×10^{19} ergs, which is equivalent to 190,000 kilowatt hours. The same quantity of energy would be required to break up the nuclei in a gram-molecular weight of helium, and this change would be attended, according to the theory, by a corresponding increase in mass as represented by the masses of the separated protons and neutrons.

In 1932, experimental proof of Einstein's theory concerning the equivalence of mass and energy was obtained. Lithium was bombarded with high-speed protons. It was found that alpha particles were ejected from

[1] The unit of mass used here is one sixteenth of the mass of the oxygen isotope that has an atomic weight of 16. It is equal to 1.6603×10^{-24} gram.

the atoms of lithium as a result of the bombardment[1]

$$_{3}Li^{7} + {}_{1}H^{1} \longrightarrow {}_{2}He^{4} + {}_{2}He^{4}$$

The masses of all the particles involved in this reaction are known from measurements made by means of the mass spectrograph (page 276). The particles on the left have a combined mass of 8.0241, while the two alpha particles (on the right hand side) have a combined mass of 8.0056. It seems certain, therefore, that in this reaction there is a loss of 0.0185 unit of mass, which by Einstein's equation should be equivalent to 27.2×10^{-6} ergs of energy. Actually, the two alpha particles were found to possess 27.6×10^{-6} ergs, and their energy could have been acquired only by some process associated with the reaction of the lithium nucleus and the proton. Since the theoretical quantity of energy calculated from the loss of mass by Einstein's equation and the actual quantity of energy released during the reaction checked very satisfactorily, the results were considered as almost positive proof that mass and energy are equivalent.

The quantities of energy released in reactions of the kind we have discussed above are enormous as compared to other known reactions which involve similar quantities of materials. For this reason, physicists during the years just preceding World War II became more and more interested in the possibility of obtaining energy by means of reactions involving the combination of protons and neutrons to form atomic nuclei or by converting one kind of nucleus into another.

8 Artificial or Induced Radioactivity

In 1934, aluminum was made to act in a radioactive manner by bombarding it with alpha particles. After the bombardment had stopped, radioactive disintegration continued for some time and indicated a half-life time for the radioactive element of three to four minutes. Tests indicated that phosphorus, produced by the fusion of aluminum nuclei and alpha particles, was the radioactive element. Its atoms disintegrate to produce silicon and positrons ($_1e^0$).

$$_{13}Al^{27} + {}_{2}He^{4} \longrightarrow {}_{15}P^{30} + {}_{0}n^{1}$$
$$_{15}P^{30} \longrightarrow {}_{14}Si^{30} + {}_{1}e^{0}$$

In these equations $_0n^1$ represents a neutron, which has a mass number of 1 and no atomic number. The positron, $_1e^0$, has no atomic number, but a subscript of 1 is used to account for the fact that the loss of a positron results in a reduction of 1 in the atomic number of the element ($_{14}Si^{30}$) which is produced by the disintegration of an atom of $_{15}P^{30}$.

A radioactive isotope of sodium is produced by bombarding magnesium with neutrons or sodium with deuterons (nuclei of deuterium).

$$_{12}Mg^{24} + {}_{0}n^{1} \longrightarrow {}_{11}Na^{24} + {}_{1}H^{1}$$
$$_{11}Na^{23} + {}_{1}H^{2} \longrightarrow {}_{11}Na^{24} + {}_{1}H^{1}$$

The radioactive isotope of sodium that is made by either of these reactions has a half-life period of about 15 hours. It disintegrates to produce ordinary magnesium and electrons:

$$_{11}Na^{24} \longrightarrow {}_{12}Mg^{24} + {}_{-1}e^{0}.$$

Element 43, formerly called masurium, has been produced by bombarding molybdenum with neutrons or deuterons. The new name *technetium* has been suggested for this element. Element 85, formerly called alabamine, has been produced by the bombardment of bismuth with alpha particles. It is a radioactive member of the halogen family. The name *astatine* has recently been suggested for it. There seems to be strong evidence that isotopes of this element may occur naturally among the disintegration products of the uranium, thorium, and actinium series of radioactive elements.

Radioactive isotopes of almost all the

[1] In this and similar equations, the subscripts used represent the atomic numbers and the superscripts the mass numbers of the elements. The mass number is equal to the combined number of protons and neutrons in the nucleus of an atom of the element.

elements have now been produced by methods similar to those described above. Some of these disintegrate to produce stable nuclei by emitting positrons, some emit electrons; and a few emit alpha particles

9 The Cyclotron

This is a device by which protons and deuterons of high velocity are obtained for use in bombardments of atomic nuclei It consists (Figure 145) of a circular brass box, built in two sections, which are connected by means of an insulating material The two sections are charged, one positively and the other negatively, and the box is placed in a powerful magnetic field Protons or deuterons are introduced into the center of the box, where they move in a circular path, under the influence of the magnetic field, as all similarly charged particles do A positively charged particle is attracted by the charge on the negatively charged section of the box (*A*, Figure 145), and it is repelled by the other section (*B*) As the particle reaches the gap (G_1) between the two sections, the charges are reversed, i e , *A* becomes the positive and *B* the negative section This reversal of charge produces an acceleration in the velocity of the particle and, as a result, the circular path in which the particle moves increases in radius Since the charge is reversed each time the particle crosses the gaps, G_1 and G_2, the path becomes a spiral of ever-increasing radius Finally, it leaves the circular box at *DW* with its maximum velocity, which may be as great as 25,000 miles per second, depending upon the strength of the magnetic field Magnets weighing 80 to 100 tons are used, and even larger ones are planned The more powerful the magnet, the more times the particle can be made to cross the gap, and the greater its velocity may become The high-speed particles thus obtained are then used to bombard materials containing different elements for the purpose of producing transmutations

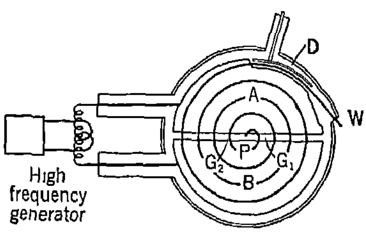


Figure 145 The Cyclotron

10 Tracer Elements

An interesting development of recent years has to do with "tracer" chemistry The artificially radioactive isotopes of some of the elements have been especially useful in this work If, for example, we wish to trace the course followed by atoms of phosphorus through a series of reactions involving several precipitations, crystallizations, and other processes, we may prepare as the starting material a compound containing some ordinary, stable atoms of phosphorus and some atoms of its radioactive isotope As the two kinds of atoms have identical properties, they will remain mixed in a definite proportion throughout any series of changes in which phosphorus may be involved Because of the radioactivity of some of the atoms of phosphorus, the presence of this element can be detected very easily by means of any of the devices, such as the electroscope, that are used to detect the rays produced by radioactive substances We may be certain that any precipitate or batch of crystals that exhibits radioactivity contains at least a part of the phosphorus present in the original material Tracer elements have been especially helpful in the study of many biological processes By using the radioactive isotope of phosphorus mixed with ordinary phosphorus in the form of a phosphate that is incorporated with food material, it is possible to determine not only the time required for that element to become a part of the phosphate structure of the bones of the body, but also the time that elapses before phosphorus in food passes through the different phases of metabolism and is eliminated from the body Similarly, we may study the circulation of

the blood by injecting into the blood stream a solution of sodium chloride, if some of the sodium atoms are of the radioactive isotope of that element (page 279) Deuterium and the heavy isotope of carbon and nitrogen (${}_6C^{13}$ and ${}_7N^{15}$) have all been used as "tracer" elements in biological research

11. Nuclear Fission

Natural uranium consists of the three isotopes, which, in accordance with the system explained in the footnote on page 279, we shall represent as ${}_{92}U^{234}$, ${}_{92}U^{235}$, and ${}_{92}U^{238}$ The quantity of the U–238 isotope in metallic uranium is 140 times greater than that of the U–235 isotope and about 16,550 times greater than the quantity of U–234 The three isotopes have almost identical chemical properties, but they differ considerably in the effects resulting from the absorption of neutrons by their nuclei We shall be concerned at this time with the effect of neutron absorption upon the nuclei of U–235 and U–238

When a neutron is absorbed by a nucleus of U–235, that nucleus is split into two smaller nuclei of about the same size and from one to three neutrons All of the liberated particles possess relatively large quantities of kinetic energy A change of this kind in which an atomic nucleus is split into two fragments of about the same size is called *nuclear fission* The nuclear fragments are nuclei of radioactive isotopes of elements having atomic numbers from 34 to 57 Figure 146 shows the fission of a uranium nucleus to form the nuclei of barium and krypton

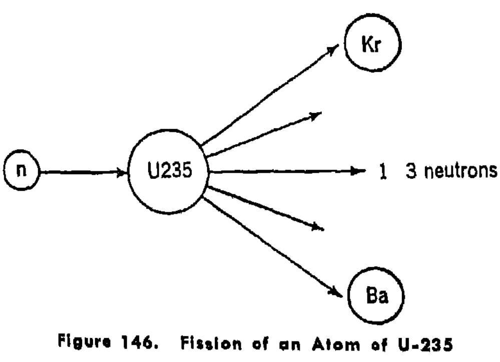


Figure 146. Fission of an Atom of U-235

The neutrons ejected during the fission of a single U–235 nucleus may (1) escape into the surroundings, (2) be absorbed by the nuclei of other U–235 atoms, or (3) be absorbed by U–238 nuclei or by impurities in the sample of metallic uranium

The neutrons that are absorbed by U–235 nuclei may cause the fission of those nuclei The fission of each nucleus liberates from one to three additional neutrons which may be absorbed by other U–235 nuclei, thus causing the process to be repeated again and again A self-propagating reaction of this kind is called a *chain reaction* If more neutrons are absorbed by U–235 nuclei than are lost to the surroundings or absorbed by U–238 and impurities, the fission of U–235 nuclei will continue at an increasing rate, and fission will spread throughout the whole mass of the sample of metal The energy released is in the form of kinetic energy of the particles produced, and hence is actually heat energy It is therefore quite likely that, unless the reaction is controlled in some way, the heat liberated will quickly become sufficient to vaporize the entire sample of uranium and even surrounding objects.

Some of the neutrons that are captured, or absorbed, by U–238 nuclei convert that element into neptunium and finally into plutonium by a series of changes which is summarized in the equations

$$ {}_{92}U^{238} + {}_0n^1 \longrightarrow {}_{92}U^{239} \longrightarrow {}_{93}Np^{239} + {}_{-1}e^0 $$
$$ {}_{93}Np^{239} \longrightarrow {}_{94}Pu^{239} + {}_{-1}e^0, $$

in which ${}_{-1}e^0$ is used to designate an ordinary electron ${}_{92}U^{239}$, an isotope of uranium, ${}_{93}Np^{239}$, and ${}_{94}Pu^{239}$ are all radioactive The first two decay rapidly but ${}_{94}Pu^{239}$ disintegrates very slowly as follows

$$ {}_{94}Pu^{239} \longrightarrow {}_{92}U^{235} + {}_2He^4. $$

The rate of disintegration of plutonium, ${}_{94}Pu^{239}$, is so slow that we may consider it, for all practical purposes, as a stable element When plutonium nuclei absorb

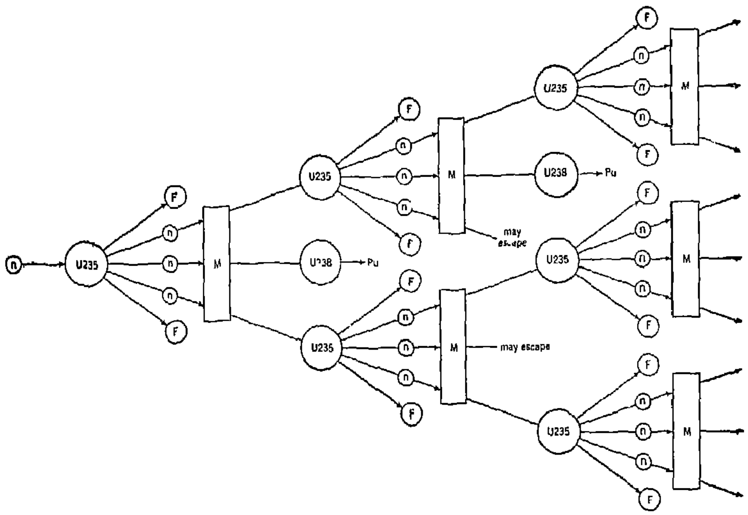


Figure 147 Chain Fission Reaction
M, moderator (graphite) to slow neutrons, n, neutrons, F, fragments of fission of U-235, atoms of elements in middle portion of periodic table, Pu, plutonium

neutrons they may undergo fission in the same manner as U–235 nuclei

The neutrons liberated by the fission of U–235 have such high velocities that they are not very effective in causing the fission of other U–235 nuclei or in converting U–238 into neptunium and plutonium It is highly desirable that they be slowed down to a velocity that will make their absorption by U–235 nuclei most likely to result in fission, if the chain reaction is to be continued To accomplish this purpose the reaction may be carried out in a graphite-uranium *pile* instead of pure uranium metal Graphite causes neutrons that pass through it to be slowed in velocity, but it does not absorb them to a significant extent A pile is a structure consisting of blocks of graphite and rods of metallic uranium, which are inserted in openings between some of the blocks After the neutrons have been slowed by the graphite *moderator* there is a higher probability that, when they again pass into the uranium, they will cause the fission of any U–235 nuclei that may absorb them (Figure 147)

Unless it is controlled, the reaction may become very rapid, and the temperature may reach a point at which the entire pile may be vaporized. To prevent this from happening, rods of cadmium or of some other material may be inserted in openings in the pile provided for this purpose Cadmium absorbs neutrons and therefore reduces the number that can be absorbed and produce fission of U–235 nuclei

A graphite-uranium pile liberates large quantities of heat The products of the fission of U–235 nuclei have a combined mass that is about 0 1 per cent less than the mass of the original atoms For one pound of U–235, the loss of mass during fission has been estimated as equivalent to a sufficient quantity of energy to supply all the power required by a city of 25,000 persons for an entire year Sometime in the future, this energy will probably become available for industrial purposes

If and when nuclear fission becomes a practical source of industrial energy, piles such as those we have described will be used To produce atomic bombs for military purposes, pure U–235 or plutonium must be used In ordinary metallic uranium there are too many U–238 atoms which absorb most of the neutrons, thus interfering with

the fission of U–235 nuclei. The separation of U–235 from U–238 is very difficult The two isotopes have almost identical chemical properties, hence chemical methods of separation cannot be used One method that has been used very extensively depends upon the difference in the rates of diffusion through a barrier of uranium hexafluoride molecules containing atoms of U–235 and U–238 Since the U–235 atoms are lighter, the molecules containing them diffuse more rapidly through the barrier than molecules containing the heavier atoms of U–238 The first portion of uranium hexafluoride to diffuse through the barrier is richer, therefore, in U–235 than the original material This portion is allowed to diffuse again, and the process is repeated many times in order to get complete separation

To produce an explosion, two portions of U–235 must be brought very quickly together, and the combined mass of the two portions must be such that the production of neutrons by fission will exceed the number lost by escape

Plutonium for use in bombs is produced by the absorption of neutrons by U–238 nuclei in an uranium-graphite pile Since plutonium is a different element from uranium, and consequently has quite different chemical properties, the two elements can be separated by chemical methods

The discovery of a fissionable isotope of neptunium, $_{93}Np^{237}$, has recently been announced

12 The Transuranium Elements

Neptunium and plutonium (page 281) are frequently referred to as transuranium elements because they have atomic numbers greater than 92 and therefore lie beyond uranium in the periodic table The atomic number of neptunium is 93 and that of plutonium is 94 The chemical properties, including the different oxidation states of each element, have been determined Many of the compounds of plutonium were prepared and studied in the work involved in the separation of plutonium from uranium during the development of the atomic bomb project Several compounds of neptunium have also been made

Elements 95 and 96, or at least isotopes of these elements, have been produced by the bombardment of U–238 and Pu–239 with high-speed helium ions Element 95 is called *americium*, $_{95}Am^{241}$ It is radioactive, emits alpha particles and has a half-life period of about 500 years Pure americium hydroxide has been prepared and some of the chemical properties of the element have been studied Element 96 is called *curium*, $_{96}Cm^{240}$ and $_{96}Cm^{242}$ The two isotopes of this element are radioactive Both emit alpha particles and have half-life periods of one month and five months, respectively A new isotope of plutonium, $_{94}Pu^{241}$, has recently been produced by bombarding U–238 with alpha particles This isotope emits electrons and forms an isotope of americium during radioactive decay

Studies of the properties of the transuranium elements indicate that they are the first members of a group of elements in the seventh period that corresponds to the rare-earth group beginning with lanthanum and including elements 57–71 in the sixth period The seventh-period group begins with actinium, No 89, and includes thorium, protoactinium, uranium, neptunium, plutonium, americium, and curium

Review Exercises

1 Describe the mass spectrograph For what purpose is it used?

2 Describe Thomson's experiments which resulted in the discovery of isotopes of the nonradioactive elements

3 How are isotopes different and how are they similar? Why are they classified as varieties of the same element?

4 What is meant by the "packing effect"? What evidence indicates that this effect is real?

5 What conclusion is drawn from the fact that the atomic weights of all the elements are

approximately whole numbers, when we consider the isotopes of different elements?

6. The atomic weights of the isotopes of an element whose atomic number is 38 are 88, 87, and 86 What is the composition of the nucleus of each of the isotopes?

7. Three isotopes of oxygen are now known The relative masses of the three kinds of atoms are 16, 17, and 18 Are the chemical methods of determining atomic weights based upon the isotope of mass number 16 or upon a mixture of all three? Would there be any considerable difference between the values of atomic weights based upon the isotope of mass 16 and those based upon the mean atomic weights of the three isotopes? Explain.

8 Three isotopes of hydrogen are now known The mass numbers of the isotopes are 3, 2, and 1 How do the structures of the atoms of these three kinds of hydrogen differ?

9. If the atomic weight of neon, as usually measured, is 20 18, and if its two isotopes have masses of 20 and 22, what is the ratio of the two kinds of atoms in a sample of neon?

10 What evidence indicates the equivalency of matter and energy?

11. What changes occur in the formation of artificially radioactive elements? What changes occur when elements undergo fission?

12 What are the transuranium elements? Why are they so called?

13 What is a chain reaction? Explain the use of this term in connection with the fission of U-235

14 How can the speed of the fission of U-235 be controlled?

15 How are the artificially radioactive isotopes used as tracers?

16 Explain the significance of the subscript and the superscript in the expression $_{92}U^{235}$

17 Explain the meaning of the following equation

$$_7N^{14} + {}_2He^4 \longrightarrow {}_8O^{17} + {}_1H^1$$

18 Since there are three isotopes of oxygen, how many different kinds of molecules of oxygen are present in the air?

19 Suggest possible methods of separating the isotopes of chlorine

References for Further Reading

Aston, F W, *Mass Spectra and Isotopes* New York Longmans, Green and Company 1942

Pollard, E, and W L. Davidson, *Applied Nuclear Physics* New York John Wiley and Sons, Inc, 1943

Smyth, H D, *Atomic Energy for Military Purposes*. Princeton, N J Princeton University Press, 1945

Chem and Eng News, **25**, 2495 (1947)

20

CARBON

Coal is a portable climate
EMERSON

1. Occurrence

Carbon occurs in nature in the free state and in many compounds. Although it constitutes only about 0.03 per cent of the earth's crust, the vast importance of this relatively small amount of the element is indicated by the 400,000 or more carbon compounds which exist naturally or which have been prepared. This is approximately ten times the number of compounds of all the other elements put together. The human body, like every other organism, is made up of carbon compounds. Carbon or carbon compounds furnish us with practically all of our food, fuel, and clothing. In addition, this element provides most of the energy for our industrial activities, and it is also used in many industrial processes, such as the reduction of metals from their ores. With oxygen and hydrogen it ranks as one of the three or four elements most important to the existence of man.

Carbon dioxide is the most familiar of the gaseous compounds of carbon. It is produced by oxidation in the body and is removed through the lungs. Exhaled air contains more than 140 times as much carbon dioxide as inhaled air. Large quantities of it are also thrown into the atmosphere by household or industrial furnaces in which wood, coal, coke, oil, or gas is burned. To offset the additions to the atmosphere from these sources, plants remove carbon dioxide from the air, using it as one of the raw materials from which they manufacture starches, sugars, and related substances. Petroleum is composed almost entirely of compounds of carbon and hydrogen. These compounds are called hydrocarbons. The many products of the petroleum refining industry — gasoline, kerosene, fuel oil, motor oil, petrolatum, paraffin — are mixtures of hydrocarbons. Natural gas, also, consists of hydrocarbons, particularly methane, CH_4. The carbonates are often important sources of some of the metals, and two of them, calcium and magnesium carbonate, form vast deposits of sedimentary rocks, called limestones and dolomites. Calcium carbonate is also the principal constituent of chalk, coral, and the shells and skeletons of many aquatic forms of life.

Free carbon is found in several forms. Coal contains the free element, also hydrocarbons, and other more complex carbon compounds owing their origin to the plants from which the coal was formed. Anthracite coal contains a much larger percentage of free carbon than bituminous. Coke which is made by the distillation of coal, and charcoal which is made by the distillation of wood, are practically pure forms of carbon, except for the mineral matter that forms ash when they are burned. Lampblack and soot are also composed of carbon. Smoke is black when it contains particles of carbon and other dark-colored materials that have escaped complete combustion.

Free carbon occurs in three forms. One of these is the form of the materials mentioned in the preceding paragraph — coke, charcoal, lampblack; these are usually

classified as *amorphous* (non-crystalline) carbon, although at least some of them are composed of very small crystals *Diamond* and *graphite*, two allotropic forms of free carbon, are both crystalline

DIAMOND

2 History and Occurrence

In 1816, Davy proved that diamond is a form of pure carbon by converting it into carbon dioxide He found that the weight of carbon dioxide produced by the oxidation of diamond corresponded to the weight of the entire quantity of diamond consumed

$$\underset{12\ g}{C} + \underset{32\ g}{O_2} \longrightarrow \underset{44\ g}{CO_2}$$

Lennant had previously found that the diamond contains carbon and that it burns in pure oxygen to produce carbon dioxide

The earliest diamonds of which we have any record were found in India In the early part of the eighteenth century mines were opened in Brazil However, both these sources were overshadowed in importance when, in 1867, diamonds were found in South Africa The first of the African diamonds was discovered quite by accident on the banks of the Orange River, where it had probably been deposited in the mud left by the flooded stream A few years later the famous mines near Kimberley were opened Here diamonds occur in very deep vertical "pipes," which are probably the necks of old volcanoes The diamonds are embedded in a rocky mass of material which fills the "pipes" and which is called "blue ground" Free carbon was probably liberated by the reduction of its compounds when the material composing "blue ground" was still hot Subsequent cooling under high pressures resulted in the crystallization of the element in the form of diamond Shafts with branching tunnels and galleries are sunk into the material filling a pipe The "blue ground" removed from this shaft is crushed, and the diamonds are separated by shaking Water is added to remove the lighter portions of earth This gives a "concentrate" in which the diamonds are collected From this the diamonds are completely separated by carrying off the worthless materials in a stream of water which, mixed with the concentrate, flows over plates covered with grease Diamonds are caught and held by the grease, which has more attraction for them than water has

The world's largest diamond mine, the Premier, was opened in the Transvaal in 1903 This is an extremely large pipe Here was found, in 1905, the largest diamond yet discovered This uncut stone was called the Cullinan diamond It weighed 3026 carats, or a little more than one and one-third pounds It was presented to the King of England and was later cut into a number of gems Two of them, weighing about 516 and 310 carats, are among the largest cut stones in the world

The value of a diamond depends upon its weight and freedom from flaws and impurities Its weight is expressed in carats A carat is about 0 2 g. Although uniformity of color is of great importance, coloring may enhance rather than decrease the value The Florentine diamond is yellow, and the Hope diamond is blue Small diamonds, inferior in value and badly colored, can be produced artificially Moissan was the first to produce them In 1893, he dissolved carbon in melted iron and poured the liquid into water A crust of solid formed, enclosing a mass of still liquid material As the interior cooled, enormous pressure developed due to the expansion of iron, containing dissolved carbon, upon solidification As the iron crystallized, some of the carbon separated and thus formed tiny diamonds under the influence of the high pressure inside the mass of iron The iron was removed, finally, by the addition of hydrochloric acid, in which diamond does not dissolve although iron does This method of producing diamonds has not proved practical, and hence is in no way a competitor of the "natural" diamond industry "Paste" diamonds are mere imitations, made of glass and cut in the same designs as diamonds

The density of diamond is 3 5 g per cc It is very brittle and in hardness ranks above all other natural substances. Some of the car-

bides (binary carbon compounds) are also extremely hard Even the diamond may be scratched by the carbide of boron, and tungsten carbide has been used in the place of discolored diamonds in the teeth of stone-saws The carbide of silicon (SiC), is also very hard and is used for grinding and polishing Diamond is inactive and resists the action of most substances which attack vigorously other forms of the element and also its compounds It begins to burn in air, however, at about 900° and in pure oxygen at about 700°

Rough diamonds are usually not very lustrous The cutting of a rough stone consists in producing facets which are so arranged that light entering the crystal will be reflected back and forth from one facet to another Because of its high index of refraction and great dispersing power, diamond breaks up white light into different colors Cutting must also bring out this property of the stone

Black diamonds, many of which are obtained in Brazil, are called *carbonados* These and other badly colored stones are set in the teeth of saws, or in the bits of drills, which are used to cut through stone They are also used in grinding and polishing hard materials Diamond dust is used to polish diamonds and other precious stones

GRAPHITE

3. Occurrence and Production

The second crystalline allotropic form of carbon is now called graphite It was once thought to be some compound of lead and was called *plumbago* Native graphite is found in many parts of the world The most important deposits are those of Ceylon, Siberia, Madagascar, and Korea Some is also found in Austria, Germany, Mexico, Canada, Italy, and the United States (New York)

Any form of carbon vaporizes when heated to a temperature of about 3500° in the absence of air; upon cooling, the vapor condenses to form crystals of graphite The commercial production of graphite is based upon this principle The Acheson process is used at Niagara Falls to make graphite on a large scale from coal An electric furnace (Figure 148) is employed to heat a charge consisting of coke and lumps of hard coal A small central core of finely granulated carbon connects the electrodes and acts as a conductor of the current, since the coarse lumps of coal conduct very poorly The charge is covered with a layer composed of sand and carbon to exclude the air An alternating current supplied by a generator passes through the charge and, because of the resistance, liberates enormous quantities of heat, which causes the conversion of the carbon in the coal into graphite Ferric oxide acts as a catalyst in the transformation Coal usually contains a sufficient quantity of this substance to render the change sufficiently rapid

4 Properties and Uses

The density of graphite is 2 2 g per cc. It is very soft, so soft that it leaves marks when rubbed across a sheet of paper The name graphite, from the Greek word which means "to write," was given to the substance because of this property It conducts the current of electricity better than any other form of carbon Like diamond it is chemically inert, resisting the attack of most reagents It burns in oxygen at a temperature around 700°

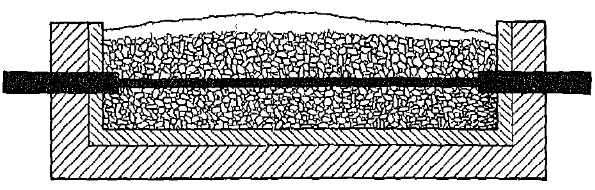


Figure 148 The Production of Graphite in the Electric Furnace

Because of its chemical inactivity graphite is used to make crucibles in which metals are melted in the manufacture of alloys and high-grade steel A mixture of graphite and clay is used to make the crucible, the clay acting as a binding agent for the crystals of graphite and rendering them somewhat more resistant to oxidation at high temperatures It is also widely used in the manufacture of electrodes, brushes, and other parts of electrical devices Powdered graphite is used to coat wax molds, which are later used as electrodes for the deposition of metals This is the method of producing the plates used in the electrotyping process of printing Graphite is an important lubricant because of the tendency of its small crystalline plates to slide over one another under friction It is used to lubricate wooden parts of machines and also metal bearings which are exposed to sand and dust or high temperature, which would render a lubricating oil valueless Suspensions of "deflocculated" graphite in water and in oil are also used as lubricants These are called "aqua-dag" (deflocculated Acheson graphite) and "oil-dag," respectively Graphite is also used as a pigment in paints, and in stove polish, and as a lining for foundry furnaces The "lead" of a pencil is composed of a mixture of graphite, clay, and wax Sometimes, lampblack, silica, and other substances are added to produce pencils of special grades The "hardness" of the "lead" depends upon the proportions in which the constituents are mixed Soft "leads" contain more graphite or lampblack and less clay or silica than hard "leads"

5. The Crystal Structures of Diamond and Graphite

Many of the properties of diamond and graphite depend upon their respective crystalline structures The crystal lattices of the two allotropes are shown in Figures 149 and 150. The diamond crystal belongs to the cubic system (page 237) Each carbon atom is surrounded by four other atoms which are located at the corners of a tetrahedron We may think of each carbon atom as

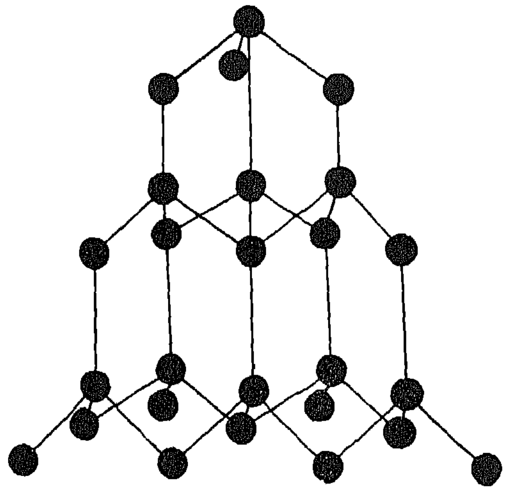


Figure 149 The Structure of a Crystal of Diamond

joined to four others and exhibiting, therefore, a valence of four in the crystal just as the element does in its compounds The extreme hardness of diamond indicates that the valence forces in the crystal are especially strong In the crystal of graphite, carbon atoms are arranged in hexagonal rings of six atoms each, all of which lie approximately in the same plane The crystal may break up into relatively thin plates because the forces that tie one plane to another are relatively weak For the same reason the different layers easily slide over one another The use of graphite as a lubricant depends upon this feature of its crystalline structure

In both diamond and graphite the bonds between carbon atoms are of the covalent, or atomic, kind Both are therefore rather poor conductors

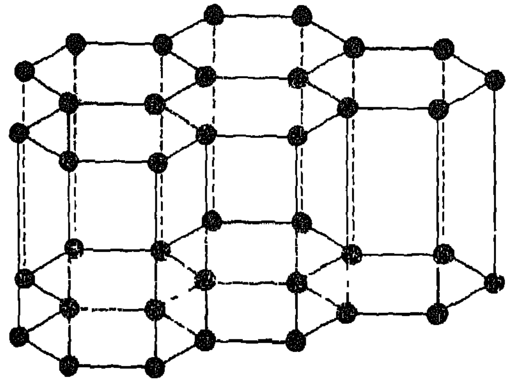


Figure 150 The Structure of a Crystal of Graphite

of the electrical current, although graphite is considerably better than diamond. Diamond is a very poor conductor because the valences of the carbon atom are completely satisfied and all electrons are used in uniting the atoms. In graphite, however, the structure indicates that only three of the possible four valences are employed. Some of the electrons are thus unused and are free to move under the influence of an electrical potential.

The allotropic modifications of carbon are characterized by different energy contents. We should expect such differences upon the basis of the differences in the spacing of carbon atoms and the strengths and number of the valence bonds in the crystals of diamond and graphite. The burning of 12 g. of diamond to form carbon dioxide liberates 94,300 calories, the burning of the same weight of graphite liberates 94,800 calories.

OTHER FORMS OF CARBON

Many forms of carbon are said to be amorphous, although X-ray analysis shows that they are composed of crystals of the same structure as those of graphite. These forms, such as charcoal, usually show more porous structures than graphite or form soft and very bulky powders. The most important forms of amorphous carbon are coal, coke, charcoal, lampblack, gas carbon, and bone-black.

6. Coal

The industry of the world depends largely upon coal for its supply of energy. This energy is released by burning the coal beneath boilers in which steam is generated. The energy of expanding steam is then converted into electricity or into mechanical forms of energy, such as the revolution of wheels. Not all the energy which industry uses comes from coal, but this source, at present, is by far the most important. Fuel oils and gases are often used in place of coal to generate steam in boilers and in Diesel engines, in internal combustion engines, and even in household furaces. Water power, also, is an important source of energy. Other sources of energy, such as the heat of the sun, the tides, the winds, and ocean waves, have been suggested, and some of them are utilized to a limited extent. It is now predicted that "atomic energy" will be available for large-scale industrial utilization in the relatively near future.

Because of coal's importance as a fuel, the industrial prosperity of a country depends in large measure upon that country's supply of this mineral. The world produces about one and one-half billion tons of coal each year. The United States produces about 650,000,000 tons annually from the deposits found in Pennsylvania, West Virginia, Indiana, Kentucky, Illinois, and Tennessee.

The origin of coal goes back to an early geological age, when some parts of the earth were covered by more dense vegetation than that with which we are familiar. This vegetable matter collected in deep layers, and, ultimately, was converted into beds of coal. Decay was prevented by geological changes that submerged the deposits beneath the sea and covered them with layers of sediment, thus excluding the air. Chemical changes then slowly converted the deposited vegetable matter, first into what we call *peat*, then into *lignite* or brown coal, then into *bituminous* or soft coal, and, if the process continued long enough and under the proper conditions, finally into *anthracite* or hard coal. This process is called *carbonization*, since the slow changes that occur result in the liberation of the hydrogen, oxygen, and nitrogen originally present in the plants and in an increase in the percentage of carbon. Table 14 shows the relative amounts of these elements, and also the percentages of uncombined water and ash, in wood and in the different forms of coal. Increased pressures and temperatures have undoubtedly influenced carbonization in many deposits of coal. Many of the changes involved in the production of coal from vegetable matter have occurred, of course, after the deposits have been elevated above the sea by geo-

TABLE 14

Analyses of Different Kinds of Coal*

(Percentages)

Sample	Water	Volatile matter	Fixed carbon	Ash	Dried Sample				Heating value (B T U per lb)
					Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Oxygen	
Wood	7.4			0.4	50.0	6.0	0.1	43.0	4,500
Peat (air dried)	10.0	50.0	25.0	10.0	59.0	5.0	2.9	32.0	4,300
Lignite	33.0	29.0	29.0	7.0	42.5	7.0	0.8	42.0	6,500
Bituminous coal	3.4	35.5	51.3	9.7	71.0	5.2	1.4	9.0	13,000
Anthracite coal	3.3	3.27	85.0	9.1	85.5	3.3	1.1	3.5	13,350

* The analyses given in this table are representative values and are not to be considered as indicating the percentages of the various constituents to be found in every sample of fuel in a certain class The percentages of water and ash are especially likely to vary over wide ranges The volatile matter refers to the gases that are liberated upon heating dried samples of coal, some carbon is thus removed as volatile compounds containing hydrogen and other elements Fixed carbon refers to the carbon that is *not* volatilized upon heating, it remains as the free element 1 B T U = 252 calories

logical changes which are slowly but gradually, even now, changing the shapes of continents and oceans Coal, especially the bituminous variety, contains many different compounds, many of which have not been identified definitely

7. Coke

When coal is heated in the absence of air, the volatile constituents are driven off, leaving behind free carbon and the mineral substances which constitute the ash when coal is burned The residue is called *coke* The coal is said to be *destructively distilled* During the conversion of coal into coke, many of the rather complex compounds found in coal and containing carbon, oxygen, nitrogen, and hydrogen are broken down into simple and more readily volatile substances, which are distilled The extensive amounts of coke used in the production of water gas (page 111) and in the metallurgy of iron, where it is employed to reduce the oxides of iron to the free metal, make the coke industry one of great importance Some coke is used as a household fuel, where its high heat value and its combustion without the production of smoke make it very desirable Its use is restricted, however, because of its price and because it is difficult to ignite As compared with coal it is not easily ignited, because it contains none of the volatile substances, which have low kindling temperatures, and which are present in coal, particularly in coal of the bituminous variety

Coke was formerly produced entirely in beehive ovens (Figure 151) The coal was loosely placed in the oven and heated in a limited supply of air The combustion of a part of the coal converted the remainder into coke The volatile substances were allowed to burn at the outlet of the oven The beehive type of oven has now been largely replaced by ovens designed to permit the recovery of the by-products distilled from the

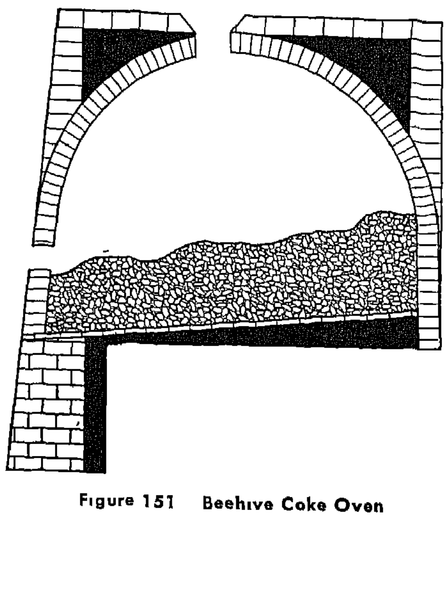


Figure 151 Beehive Coke Oven

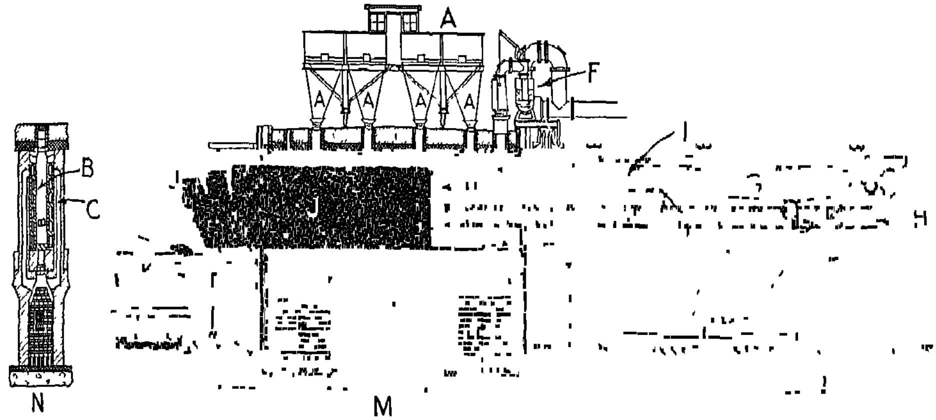
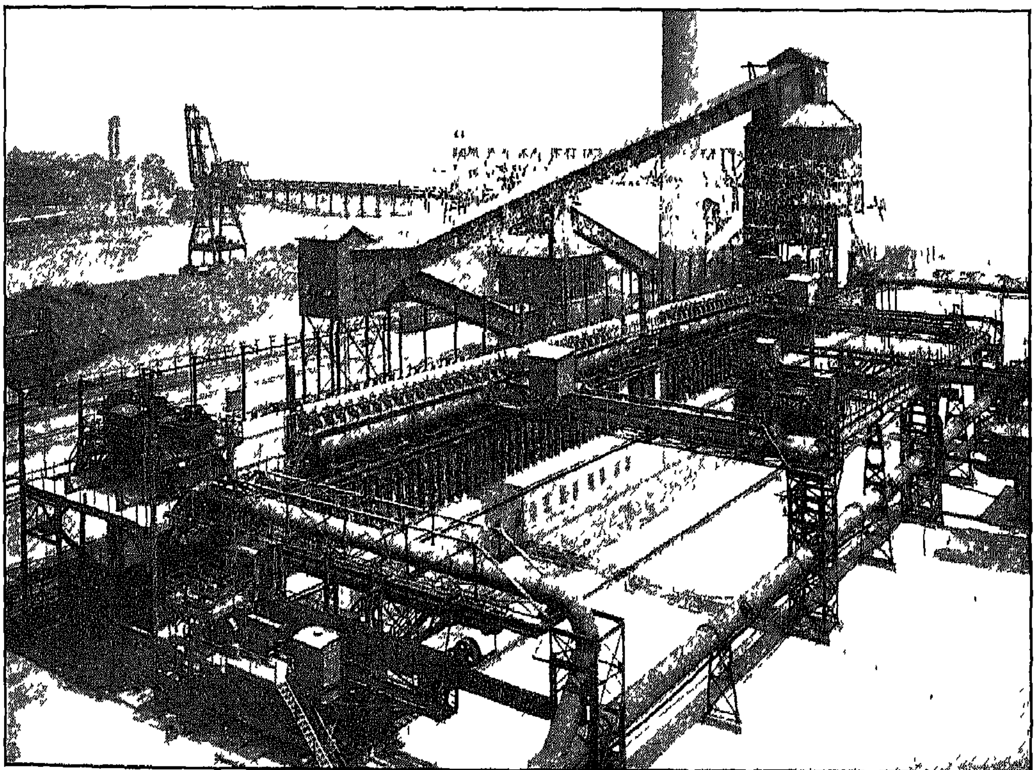


Figure 152 Cross-Section of a By-Product Coke Plant

N, section through retort (B) as seen from one end M, a section taken lengthwise of the retorts The coal is fed into the retorts through the carriers (A) and is heated by flames and hot gases, produced in C by the burning of coal gas in air that has been heated in E. The gases resulting from the combustion pass out through one compartment E, thereby heating it, while air is entering through the other The coke (J) is pushed out of the retort by the pusher (H) into cars (K) where it is quenched The coal gas passes out of the retort through F to the various units of the purifying plant



Courtesy of Koppers Construction Company

Figure 153 A By-Product Coke Oven Plant

coal These products include ammonia, coal gas (consisting principally of hydrocarbons), benzene, toluene, and coal tar. Many substances used in the manufacture of dyes, drugs, and other chemicals are obtained by further distillation of the tar.

Coke ovens which allow the recovery of the volatile parts of the coal are called "by-product" ovens A diagram of such an oven is shown in Figure 152 The coal is heated by burning a part of the gas produced in the operation of the plant Soft, or bituminous, coals give the largest yields of by-products, but anthracite or semi-anthracite gives the best grades of coke When used in metallurgical operations, coke must be fairly hard and strong to withstand the weight of the charges in the furnaces without crumbling Coke from bituminous coal is usually too soft, although a good metallurgical grade can be produced if the soft coal is pre-heated before it is placed in the coking ovens

8 Production of Charcoal

Charcoal is made by heating wood in the absence of air In the process wood is *destructively distilled* This means that the hydrogen, oxygen, and some of the carbon and other elements are removed, because some of the materials in the wood decompose into volatile compounds of these elements In the early history of the industry, piles consisting of short lengths of wood were covered with earth and ignited A limited supply of air burned some of the wood and converted the remainder into charcoal As in the beehive coke oven, the volatile materials derived from the wood were burned

In the modern charcoal plant, iron cars are loaded with hard woods and pushed on a track into a large retort which is heated by fires underneath The volatile products escape through pipes in the top of the retort into condensers The liquid which condenses is called *pyroligneous acid* From it are obtained three very important products acetic acid, acetone, and methyl (wood) alcohol The wood distillation industry has suffered greatly from the development of a method by which methyl alcohol is synthesized from carbon monoxide and hydrogen (page 116)

9. Properties and Uses of Charcoal

Charcoal is used in limited quantities as a fuel Its greatest use is as a clarifying and decolorizing agent for certain liquids, such as sugar solutions, syrups, acids, extracts, vegetable oils, and petroleum products This use depends upon the ability of amorphous carbon — particularly charcoal — to *adsorb* certain types of molecules, among which are the molecules of substances responsible for the discoloration of many liquids which are colorless when pure *Adsorption* is a surface phenomenon in which the molecules are attracted and held by forces existing on the *surfaces* of particles of the adsorbing agent — particles of a solid or a liquid

Charcoal also adsorbs certain gases; the extent to which it does so depends upon its own physical character, upon the properties of the gases, and upon the temperature and pressure Adsorption is greatly increased if the surface of the charcoal is extensive, hence finely divided charcoal adsorbs much more gas than larger particles The total surface of 1 ml of very finely powdered charcoal may be as great as 1000 square meters The charcoal made from the shells of coconut has a very high adsorptive capacity The effect of temperature is shown by the use of finely divided carbon in removing the last traces of air from evacuated containers, the charcoal is placed in a tube connected to the container, and the tube is then cooled by liquid air. The pressure can thus be reduced to about 0 00001 mm The effect of the properties of the gas is shown by the different extents to which charcoal adsorbs chlorine and oxygen The more readily condensed gases — those liquefied at relatively high temperatures and small pressures — are adsorbed to a greater extent than others. Chlorine, for example, with a critical temperature of 114°, is adsorbed to a much greater extent at ordinary temperature than oxygen, which has a critical temperature of −118°. It is for this reason that adsorption by charcoal in a gas mask is an effec-

tive means of removing chlorine and certain other poisonous gases from air. If the charcoal is cooled, however, to a temperature near the critical temperature of oxygen, that gas is also strongly adsorbed. Charcoal is *activated* to increase its adsorptive capacity by heating it in steam, which breaks down the granules and removes gases already adsorbed.

During World War I it became necessary to devise gas masks to protect troops from poisonous gases. The air to be breathed was passed through canisters filled with materials which removed the poisonous gases but which allowed the air to pass through. Some of the materials used in certain kinds of gas masks removed the poisonous substances by reacting chemically with them. The efficiency of the mask depended usually, however, upon the ability of the charcoal which it contained to adsorb the gases. The best charcoal for this purpose was a hard variety, prepared from coconut shells, peach pits, sugar, or from certain varieties of wood carbonized under pressure. Charcoal-filled gas masks are also used in peacetime to protect workers who may be exposed to poisonous gases. Activated charcoal is used, also, to adsorb the vapors of gasoline which are mixed with the methane of natural gas. The gasoline is recovered by heating the charcoal. Soft, activated charcoal is most efficient in clarifying and decolorizing liquids.

10. Lampblack and Carbon Black

Finely divided carbon is produced by burning natural gas, tar, or oils in a limited supply of air. The best grade is produced from natural gas, and it is this product that is commonly called *carbon black*. The carbon produced from other materials is called *lampblack*. In the presence of a limited supply of oxygen, gas burns with a smoky flame, because of the small particles of carbon that escape combustion. This flame plays upon one side of a revolving drum upon which the soot, or lampblack, is deposited. A knife on the other side scrapes off the deposit as the drum rotates. The product is a very finely divided black powder, which consists principally of free carbon. About 130,000 tons are produced annually in this country. Its principal use is in the compounding of the mixture used in manufacturing automobile tires. It increases the resistance of the tires to wear, and makes a tougher, stronger, and more resilient fabric. It is also used in the manufacture of many other rubber articles.

Large quantities of carbon black are also used to make printer's ink, typewriter ribbons, India ink, and carbon paper. Because of carbon's inactivity and insolubility, print is not bleached by reagents, such as chlorine, which destroy records made with ordinary ink, and it does not run or smear when it is wet. Carbon black is further used as a paint and enamel pigment, in phonograph records, and shoe, stove, and other polishes.

11. Bone-Black

Bone-black, or animal charcoal, is produced by the destructive distillation of bones and, sometimes, other kinds of organic matter obtained from meat-packing plants. Bones are composed of about 10 per cent of mineral matter, of which calcium phosphate is the principal constituent. Bone-black contains, therefore, only a small percentage — about 10 per cent — of charcoal. The mineral matter may be removed from bone-black by dissolving the calcium phosphate in hydrochloric acid. Usually, however, the bone-black is used as it is prepared. Its chief use is in the sugar refinery. Crude sugar has a yellow or brown color that is removed by dissolving the sugar in water and filtering the colored solution through beds of bone-black. The presence of mineral matter renders the filtering layer more porous and the dispersion of the finely divided carbon through this mass insures an enormous surface of the adsorbing material. The coloring matter of the sugar solution is thus removed and a white crystalline product of a high degree of purity is then prepared by the evaporation of the filtrate.

12. Gas Carbon

Soft coal is distilled in coke ovens to produce illuminating gas and other by-products

The gas supply of many cities is produced in this manner Some of the hydrocarbons in the gas are decomposed, or "cracked," by the high temperature of the retorts As a result, some hydrogen escapes in the gas and carbon is deposited on the walls. This carbon is gray in color, and is harder and more crystalline than other forms It conducts the current fairly well, and is used, therefore, to make the carbon rods or pencils used in arc lights and the electrodes for electrolytic cells in which either the solutions or the substances liberated would attack electrodes made of metal or other materials

13 Physical Properties of Carbon

In addition to the specific properties possessed by the different forms of carbon, certain other properties are common to all the forms Carbon is odorless and tasteless It is insoluble in water and in the ordinary solvents, such as alcohol, ether, benzene, and chloroform It does dissolve slightly in some melted metals, in which it produces marked changes in properties One hundred pounds of molten iron will dissolve about one pound of carbon. This solution of carbon in iron is important in the metallurgy of iron and steel Carbon is always present in the product of the blast furnace, since the ores of iron are reduced by coke The properties of iron depend in large measure upon the percentage of carbon which it contains, and the same factor is principally responsible for the differences in properties of iron and steel At about 3500°, carbon passes into the vapor state under ordinary pressures and, upon condensing, forms graphite When heated to a sufficiently high temperature, it becomes incandescent (emits light), the filaments used in the first electric lamps were made of carbon, but they are now made of a metal (tungsten), which has considerably less resistance than carbon and is more efficient in producing light

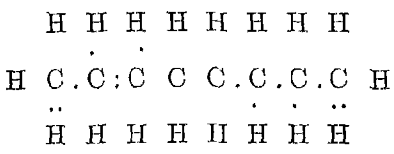
14 Chemical Properties of Carbon

Carbon combines only very slowly, usually imperceptibly, with other elements at ordinary temperatures At higher temperature it combines with many metals to form *carbides*, such as those of calcium, CaC_2, and iron, Fe_3C It also combines with several non-metals The two oxides are the most familiar of these binary compounds. When carbon burns in an adequate supply of air and at a temperature of 1000° or above, carbon dioxide, CO_2, is produced, a limited supply of air and lower temperatures (up to 500°) favor the production of carbon monoxide, C. The use of carbonaceous materials as fuels depends upon the heat liberated when these oxides (usually carbon dioxide) are formed

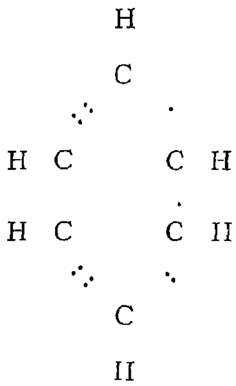
$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 94{,}450 \text{ calories}$$

Carbon also unites with sulfur at elevated temperatures to form carbon disulfide (CS_2) and with silicon to form silicon carbide (SiC) It also combines directly with hydrogen to form hydrocarbons (page 117) This reaction is usually catalyzed in order to accelerate its speed

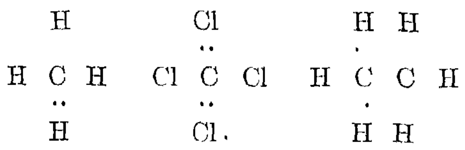
The carbon atom has four electrons in its outermost level and, in keeping with this structure, has a maximum valence of 4 It sometimes has a valence of 2, as in carbon monoxide This valence indicates that, of the four valence electrons of carbon, two are probably more easily removed from the atom or can otherwise participate in reactions in which they are shared with other atoms more readily The element usually forms covalent bonds with other elements, however, and positive or negative *carbon ions* never appear in solutions of its compounds This behavior indicates that carbon does not, ordinarily, lose or gain electrons by transfer, it unites with other atoms by sharing electrons Since it contains four electrons that may be shared, this number represents its maximum covalence Two carbon atoms may share electrons with each other This property gives rise to molecules of carbon compounds in which many carbon atoms may be bound together to form a long chain, as in octane,



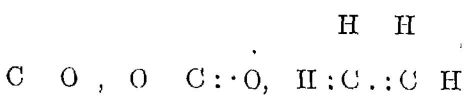
or to form rings, as in benzene,



One, two, or even three pairs of electrons may be shared by a carbon atom with another atom In methane (CH_4), in carbon tetrachloride (CCl_4), and in ethane (C_2H_6),



the carbon atom shares only one electron pair with each of the atoms with which it is combined In carbon monoxide (CO), in carbon dioxide (CO_2), and in ethylene (C_2H_4),



it shares two pairs with some atoms and one with others In acetylene (C_2H_2),



each carbon atom shares three pairs with the other Compounds such as methane and ethane are said to be saturated, i e , the combining capacity of carbon is fully satisfied Ethylene and acetylene are said to be unsaturated, since extra pairs of electrons between carbon atoms may be used to unite carbon with atoms of hydrogen, chlorine, bromine, iodine, or other elements

The remarkable tendency of carbon to form covalent linkages – particularly linkages uniting carbon to carbon — is responsible for the extremely large number of compounds of this element

Hot carbon is an inexpensive and efficient reducing agent Thus, it reduces hydrogen in the production of water gas from steam, forming carbon monoxide and setting hydrogen free Its use in metallurgy also depends upon its ability to reduce the metals from their combination with oxygen to the free state.

Review Exercises

1 How are the allotropic forms of carbon alike and how are they different?

2 How could you prove that a sample of graphite is pure carbon? How does a sample of graphite differ from a sample of anthracite coal?

3 How do the different kinds of coal differ? Which kind of coal is best for producing illuminating and fuel gas? Which has the highest and which the lowest heating value?

4 Name four kinds of amorphous carbon

5 Explain "destructive distillation" as applied to coal and wood

6 How is graphite prepared? What are four uses of graphite?

7 How is gas carbon made? Lampblack? What are their uses?

8 How much water at 0° C could be raised to 100° and changed into steam by burning 10 grams of pure carbon? What volume would the vapor occupy at 100° and 760 mm ?

9 Why is coal or wood a better fuel than graphite?

10 Describe the action of charcoal in a gas mask

11 What is a carbide? Give three examples

12 How is coke produced from coal? Why is more and more coke being produced in "by-product" ovens rather than in "beehive" ovens, although the latter is the cheaper process?

13 Explain the origin of coal. How do you think the natural forms of graphite have been produced?

14 How does coal differ in composition from wood?

15 What properties of carbon are predictable from its position in the periodic table? What other properties can you add to these?

16 How are artificial diamonds produced?

17 Refer to pages 150 and 180 for the heats of combustion of carbon and hydrogen. Using the data in Table 14, calculate the heating value in calories of one pound of bituminous coal. Convert calories to B.T.U. and compare your result with the heating value of Table 14. Why are they not the same?

18 What was the approximate volume of the uncut Cullinan diamond?

19 What weight of graphite would occupy approximately the same volume as the Cullinan diamond?

20 What (standard) volume of carbon dioxide is produced when 1 g. of diamond burns? 1 g. of graphite?

References for Further Reading

Clarke, B. L., *Marvels of Modern Chemistry*, chap. XXIII. New York: Harper and Brothers, 1935.

Foster, W., *Romance of Chemistry*, chap. XXI.

Activated Carbon: *Chem. and Met. Eng.*, **32**, 13, 56 (1925); *Ind. and Eng. Chem.*, **32**, 1166 (1940).

Carbon Black and Lampblack: *Chem. and Met. Eng.*, **39**, 380, 449 (1932); *Ind. and Eng. Chem.*, **23**, 612, 646 (1931); *J. Chem. Ed.*, **3**, 408 (1926); **13**, 45 (1936).

Charcoal: *Ind. and Eng. Chem.*, **23**, 631 (1931); **32**, 1166 (1940); *Chem. and Met. Eng.*, **32**, 13 (1925); **39**, 534, 604, 664 (1932).

Coal: *Chem. and Met. Eng.*, **34**, 668 (1927); *Ind. and Eng. Chem.*, **26**, 164 (1934).

Diamonds: *Science*, **72**, 515 (1930); *Fortune*, **11**, 66, 96 (1935).

Gas Masks: *Chem. and Met. Eng.*, **46**, 136, 143 (1939); *Ind. and Eng. Chem.*, **11**, 93, 281, 402, 1105 (1919).

Graphite: *Chem. and Met. Eng.*, **38**, 282 (1931); *Ind. and Eng. Chem.*, **16**, 971 (1924); *J. Chem. Ed.*, **16**, 413 (1939).

21

THE OXIDES AND OTHER SIMPLE COMPOUNDS OF CARBON

Carbonic acid (carbon dioxide) extinguishes burning substances of all kinds. Bodies, when immersed in it, do not cease to burn from a want of oxygen only. It exerts a positive influence in checking combustion, as appears from the fact that a candle cannot burn in a gaseous mixture composed of four measures of atmospheric, and one of carbonic acid.

A CHEMISTRY TEXTBOOK OF 1828

1. Introduction

This chapter deals with the oxides, carbonic acid and its salts, and certain important binary compounds of the element such as CCl_4 and CS_2. Organic compounds, all of which contain carbon, will be discussed in later chapters.

CARBON MONOXIDE

2. Production by Combustion

Mixed with carbon dioxide, nitrogen, water vapor, and other gases, carbon monoxide is produced whenever carbon or carbonaceous materials are burned in a limited supply of air. Thus, every stove or furnace may act as the producer of a mixture of gases containing carbon monoxide if combustion is not complete. The exhaust from automobile engines always contains this oxide, the amount ranging up to 10 or 12 per cent. Although the danger arising from this source of the very poisonous gas (CO) is well known, several persons die each year from breathing the fumes that escape from motors operated in closed garages. Others die from poisoning produced by inhaling carbon monoxide that escapes into the living quarters of houses from faulty stoves and furnaces.

The conditions which result in the production of carbon monoxide in an ordinary coal stove or furnace are shown in Figure 154. Air enters the stove at the bottom and,

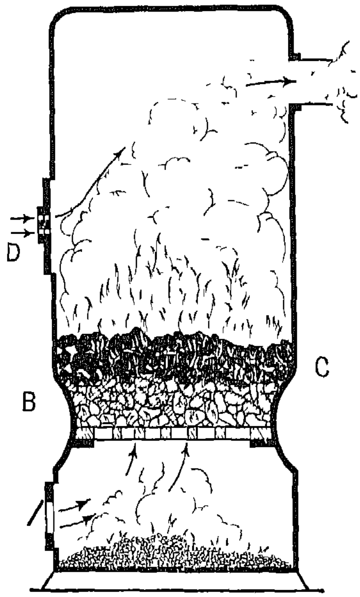


Figure 154 The Combustion of Coal
At B, carbon burns to form CO_2; at C, carbon dioxide is reduced by hot carbon to CO.

passing through the grate-bars, converts the carbon in the bottom layer of coal into carbon dioxide The oxygen of the air may be completely consumed by this reaction. In the middle and upper layers, carbon dioxide reacts with hot carbon, forming carbon monoxide:

$$CO_2 + C \longrightarrow 2\,CO.$$

Above the coal, the carbon monoxide may be converted again into carbon dioxide, provided that a further supply of air is admitted through the damper (*D*)

$$2\,CO + O_2 \longrightarrow 2\,CO_2$$

If this damper is closed, the carbon monoxide remains unchanged If the fumes escape through some leak in the pipe or its connections, serious effects may result because of their poisonous physiological action

3. Production for Industrial Uses

Carbon monoxide is usually produced commercially by the reaction of carbon dioxide and hot carbon If air is used to oxidize the carbon to carbon dioxide, before the subsequent reduction to carbon monoxide, the product contains a large percentage of nitrogen Practically pure carbon monoxide can be prepared by using oxygen to form carbon dioxide instead of air Oxygen is not well suited for the purpose, however, since the heat which is liberated in the production of carbon dioxide is so excessive that extremely high temperatures result The temperature can be reduced and a pure product can be obtained if a mixture of oxygen and pure carbon dioxide is passed over the carbon Since the reaction between carbon dioxide and carbon consumes heat,

$$40{,}770 \text{ calories} + C + CO_2 \longrightarrow 2\,CO,$$

this reaction offsets the effect of the oxidation of carbon,

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 94{,}450 \text{ calories}$$

The proportion of carbon dioxide and oxygen may be controlled to give the optimum temperature conditions

Impure carbon monoxide is produced in the reactions involved in many industrial processes Among these are the blast furnace reactions in the reduction of iron, in which large quantities of carbon monoxide escape from the top of the furnaces in a mixture that also contains large percentages of carbon dioxide and nitrogen, a little hydrogen, and other gases This mixture is called *blast-furnace gas* and is used as a cheap but low-grade fuel

Producer gas, also a cheap fuel, is produced by blowing a blast of air mixed with steam over hot soft coal, wood, or other carbonaceous material It contains large percentages of nitrogen (about 50 per cent), hydrogen, hydrocarbons, and some carbon dioxide Its carbon monoxide content is usually 20 to 25 per cent Coal of inferior grade can be used to make producer gas, which can then be used as a fuel in place of gasoline in gas engines

Water gas is produced by the action of steam on red-hot coke It contains carbon monoxide and hydrogen This is sometimes an important source of carbon monoxide, particularly in the synthetic production of methyl alcohol In the reaction involved in this process both carbon monoxide and hydrogen are necessary Water gas provides both of the required substances, although its composition may be slightly modified to provide the most satisfactory proportions of the two constituents

4. Laboratory Production

Pure carbon monoxide may be produced in the laboratory by heating formic or oxalic acid,

$$\underset{\text{(formic acid)}}{HCOOH} \longrightarrow H_2O + CO$$

$$\underset{\text{(oxalic acid)}}{\begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix}} \longrightarrow H_2O + CO_2 + CO,$$

or by treating these acids with concentrated sulfuric acid, which extracts water from

them. In the case of formic acid the removal of a molecule of water leaves pure carbon monoxide In oxalic acid, the withdrawal of the water molecule causes the remainder of the molecule to decompose into a molecule of carbon monoxide and one of carbon dioxide. The former may be recovered by liquefying the carbon dioxide or by passing the gaseous mixture resulting from the decomposition through a solution of sodium hydroxide

$$2\,(Na^+ + OH^-) + CO_2 \longrightarrow (2\,Na^+ + CO_3^{=}) + H_2O$$

Carbon monoxide does not react with sodium hydroxide

5 Properties

Carbon monoxide is a colorless, odorless, and tasteless gas The absence of odor increases the danger of fatalities resulting from breathing the fumes from automobile exhausts and faulty stoves Because it is odorless, the presence of the gas is not easily detected. Often it is too late, when the effects of the poisonous gas are detected, for the victim to move into clean air because of his failing motor activity Carbon monoxide dissolves very slightly in water, is slightly lighter than air (density 0 967 compared to air), and is liquefied with much greater difficulty than carbon dioxide It condenses at −192° under a pressure of one atmosphere

The valence of carbon in carbon monoxide is 2 Since the usual valence of the element is 4, carbon monoxide is a reducing agent It is not very active at low temperatures When ignited, it burns in air, with a characteristic blue flame This flame is often observed above a red-hot bed of coals Because of its tendency to combine with oxygen, carbon monoxide is useful as a reducing agent in the production of free metals from their oxides

Formaldehyde and methyl alcohol can be produced from carbon monoxide and hydrogen with the aid of a catalyst and under the proper conditions of temperature and pressure This oxide of carbon also combines with chlorine to form phosgene, $COCl_2$, in sunlight or in the presence of certain catalysts, of which charcoal is an example The formation of this compound depends upon the valence of 2 which carbon has in carbon monoxide. The presence of two unused electrons in the atom allows carbon to combine with two chlorine atoms, each of which has one electron to share Phosgene is used in the manufacture of dyes and drugs but is most familiar as one of the poisonous gases used in World War I Carbon monoxide also unites with some of the metals, forming compounds called *carbonyls* The carbonyls of iron, $Fe(CO)_5$, nickel, $Ni(CO)_4$, chromium, $Cr(CO)_6$, and cobalt, $Co(CO)_4$, are typical examples The carbonyls are unstable, volatile compounds They are also poisonous The analysis of mixtures of gases for carbon monoxide depends upon the absorption of the oxide in an ammoniacal solution (containing ammonia) of cuprous chloride The monoxide reacts with copper forming a type of carbonyl molecule, $Cu(CO)NH_3Cl$ The decrease in volume due to the removal of carbon monoxide in the formation of this compound is a measure of the amount of the monoxide present

6 Uses

Carbon monoxide is most extensively used as a fuel, usually in such mixtures as water gas, producer gas, and blast-furnace gas It is also used in the synthesis of methyl alcohol and formaldehyde, and in the preparation of phosgene It is an extremely important industrial reducing agent, since the reduction of the oxides of many of the metals, such as iron, copper, and zinc, depends upon its tendency to combine with oxygen In the blast furnace, for example, the principal reducing reaction is

$$Fe_2O_3 + 3\,CO \longrightarrow 3\,CO_2 + 2\,Fe$$

It is also used in the purification of nickel, a process which depends upon the prepara-

tion and subsequent decomposition of nickel carbonyl

7. Poisoning by Carbon Monoxide

Carbon monoxide is the most common poisonous gas It has been little used in warfare, however, because it is relatively light, having a density slightly smaller than that of air Because of its small density it does not cling to the ground as heavier gases such as phosgene or chlorine do, but tends to rise Constant care must be exercised in many peacetime activities, however, against the dangers of this odorless and therefore treacherous poison Precautions which must be observed in the home and in automobile garages have already been mentioned The ordinary automobile engine while idling, or when being warmed up, will produce a dangerous proportion of carbon monoxide in a small closed garage in three to five minutes Explosions resulting from the combustion of finely divided carbonaceous materials, such as coal or flour, always result in the formation of some carbon monoxide Many of the persons who perish in coal-mine explosions die from the effects of carbon monoxide poisoning, and rescuers upon entering the mine are often overcome from the same cause A person exposed to air containing one part of the monoxide in 500–750 parts of air for a period of an hour is in danger An exposure for three to four hours usually results in death

Birds are sometimes carried by rescue parties after coal-mine explosions. The birds are more sensitive to carbon monoxide than man, their collapse serves as a warning that the gas is present More dependence is placed upon detection by means of chemical reactions in many places The most efficient detector, and the one commonly used, consists of a mixture of pumice, iodine pentoxide (I_2O_5), and sulfuric acid The mixture is called "hoolamite" In the presence of carbon monoxide it develops a green color

The danger from the poisonous action of carbon monoxide has led to attempts to prepare a gas mask which may be worn for protection by those who must expose themselves to an atmosphere containing dangerous quantities of the gas The need has been particularly great on warships, where the gunners are exposed to the large amounts of carbon monoxide liberated in the gun turrets when large guns are fired. The ordinary charcoal-filled masks give no protection against carbon monoxide, which passes through unadsorbed on account of its low density and relatively low critical temperature Masks have been prepared which contain substances that catalyze the oxidation of the monoxide to the dioxide The latter is relatively harmless *Hopcalite* is frequently used for this purpose, it is a mixture of manganous oxide (MnO), cupric oxide (CuO), cobaltic oxide (Co_2O_3), and silver oxide (Ag_2O)

The poisonous physiological effect of carbon monoxide is due to its combination with the hemoglobin, or red coloring matter, of the blood The function of hemoglobin is the transportation of oxygen from the lungs to the various parts of the body, where it is used in oxidation To perform this function the hemoglobin forms a relatively unstable compound with oxygen This compound, which is called oxyhemoglobin, is responsible for the red color of arterial blood Carbon monoxide also combines with hemoglobin, and since it combines much more readily than oxygen, its presence in inhaled air causes a decrease in the amount of oxyhemoglobin which the blood can form The compound of the monoxide is moderately stable, and hence the hemoglobin which thus combines is not released very readily If carbon monoxide continues to be inhaled, the blood loses its ability to absorb and transport an adequate supply of oxygen Death finally results from the failure of the respiratory organs to function

CARBON DIOXIDE

8. Occurrence

Air contains on the average about 3 parts of carbon dioxide per 10,000 parts of air, or about 0.03 per cent, by volume. While this is a small percentage, the total quantity

in the atmosphere is several billion tons This quantity remains almost constant for several reasons It is continuously added in the air exhaled from the lungs of animals, the air exhaled by man contains about 4 5 per cent of carbon dioxide It is also produced by the combustion of fuels and in the decay of all organic materials The gases from some oil and gas wells contain carbon dioxide and some is present in solution in the waters from certain springs Hard water usually contains carbon dioxide in the form of the bicarbonates of calcium and magnesium When these waters are boiled, the bicarbonate ($Ca(HCO_3)_2$) is converted to the carbonate, and carbon dioxide is released

$$(Ca^{++} + 2\ HCO_3^-) \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2$$

It also occurs naturally in chemical combination in rocks, such as marble, dolomite, and limestone; in trona, $Na_2CO_3\ NaHCO_3\ 2\ H_2O$, and in the carbonate ores of some metals Free carbon dioxide escapes into the air as the product of several chemical reactions which are carried out industrially The most important of these are (1) the production of lime from limestone,

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2,$$

(2) certain fermentations, such as that of glucose (sugar) to ethyl alcohol,

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2,$$

and (3) metallurgical operations involving the reducing action of carbon or carbon monoxide The most widely used reaction of this kind is the reduction of the oxide-ores of iron in the blast furnace

The concentration of carbon dioxide in the atmosphere would gradually increase were it not for its removal by other agencies Some dissolves in rain water and in the surface waters of the earth Large amounts are removed by plants which use it in the synthesis of starches, sugars, and other substances

9. Preparation

In the laboratory, carbon dioxide is usually prepared by the reaction of acids, usually hydrochloric, upon calcium carbonate, $CaCO_3$ Limestone and marble, which are natural forms of calcium carbonate, are employed instead of chemically prepared calcium carbonate The generator used for the preparation may be one of the Kipp variety (page 107) or one made from a bottle and a thistle tube (page 106) The reaction is a double decomposition, and calcium chloride and carbonic acid, H_2CO_3, are formed The latter is unstable at atmospheric pressure and decomposes into water and carbon dioxide The dioxide is not very soluble in water and escapes through the delivery tube into the receiver, where it may be collected by the upward displacement of air It may also be collected over warm water with slight loss

$$CaCO_3 + 2\ (H^+ + Cl^-) \longrightarrow (Ca^{++} + 2\ Cl^-) + H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2$$

Other carbonates, such as Na_2CO_3, may be used instead of calcium carbonate Limestone is less expensive and is generally used, unless a very pure sample of the dioxide is desired

In this country much of the carbon dioxide used industrially is formed by the combustion of coke, or sometimes coal The gases that escape from a coal-burning furnace contain nitrogen, carbon monoxide, steam, and many other substances in addition to carbon dioxide To remove the carbon dioxide, the gases are passed through a tower filled with coke which is sprayed with a solution of potassium carbonate The carbon dioxide dissolves in the water forming carbonic acid

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3$$

This reaction is reversible, and to aid in the formation of the acid the gases are passed into the tower under pressure Under these conditions the carbon dioxide dissolves more readily, because the solubility of a gas in a

liquid depends upon the partial pressure of the gas in the space above the liquid. If the molecules are crowded together in this space by increased pressure, more of them will strike the surface and pass into solution than would if the number in this space were smaller. The carbonic acid that is first formed then reacts with the potassium carbonate to form potassium bicarbonate, $KHCO_3$.

$$(2\,K^+ + CO_3^=) + H_2CO_3 \longrightarrow 2\,(K^+ + HCO_3^-)$$

The resulting solution is later removed to another container where it is heated, usually under reduced pressure. Here the reactions proceed in the opposite direction.

$$2\,(K^+ + HCO_3^-) \longrightarrow (2\,K^+ + CO_3^=) + H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2$$

Potassium carbonate is formed and may be used over again. Fairly pure carbon dioxide is evolved. This is compressed in steel cylinders. The energy required for compression may be supplied by the combustion of the coke. The pressure in the cylinders is about 900 pounds per square inch.

Carbon dioxide is also produced when hydrogen is prepared from water gas (page 111). It will be remembered that this process for the preparation of hydrogen calls for the passage of a mixture of water gas and steam over a catalyst. The following reaction occurs:

$$CO + H_2 + H_2O \longrightarrow 2\,H_2 + CO_2$$

The carbon dioxide is then removed by being dissolved in cold water under pressure. It may be recovered in a fairly pure state by reducing the pressure and heating the solution.

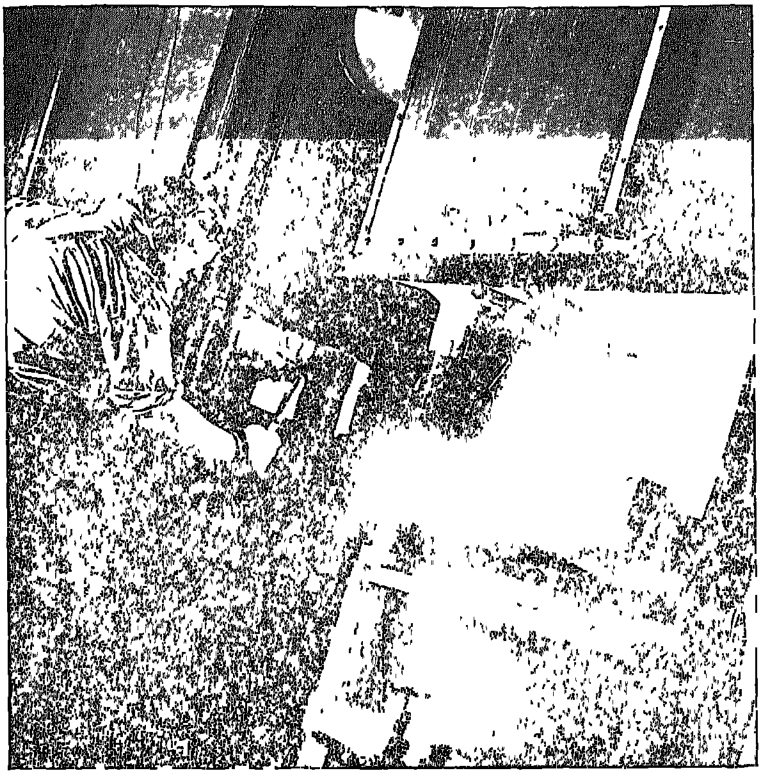
Other sources of industrial carbon dioxide are the decomposition of limestone in preparing lime and the fermentation industries (page 301). This substance is not an expensive commodity because it is a by-product of several industries. Its production in many cases, as in the manufacture of lime and in the burning of coal to produce heat, so far exceeds the demand that the recovery and purification of the gas is not profitable. Many times more carbon dioxide is allowed to escape into the air than is recovered and purified.

10. Physical Properties

Under ordinary conditions, carbon dioxide is a colorless, odorless gas. Its solubility in water, although greater than that of other gases which we have studied, is not very marked. At 15° and under one atmosphere of pressure, one liter of water dissolves about one liter of the gas. The solubility increases under higher pressures, because of the tendency of carbon dioxide to react with the water, forming carbonic acid. The density of the gas is 1.53 as compared with the density of air. At 20° it is liquefied by a pressure of about 56 atmospheres. Its critical temperature is 31.35°. The carbon dioxide that is sold in steel cylinders is in the liquid state. When the valve of the cylinder is opened, the pressure is reduced and the liquid changes into the gas. If the liquid is allowed to flow out of the cylinder, the cooling that attends evaporation is sufficient to lower the temperature of the liquid to about −79°, where it changes to a white solid. The solid passes directly into the gaseous state (sublimes) without melting, unless the pressure is considerably increased.

11. Dry Ice

Solid carbon dioxide — carbon dioxide snow — is now used as a refrigerant under the trade name of *Dry Ice*. Since it changes directly to a gas that mixes readily with the air, solid carbon dioxide is more desirable than ordinary ice, which melts to form water that must be disposed of. Small paper cartons may be used, therefore, instead of the heavy and cumbersome containers needed for ice. Dry ice does not require the use of salt and sawdust, and lower temperatures can be attained by using much smaller vol-



Courtesy of The Mathieson Alkali Works

Figure 155 Blocks of Dry Ice Are Produced in Presses from Pure Solid Carbon Dioxide

umes and weights of this refrigerant than would be necessary if ordinary ice were used The evaporation of carbon dioxide from the solid requires heat, and the removal of this heat from the surroundings is responsible for the refrigerating action Dry ice is extensively used for the refrigeration of fruit, meat, and fish and for the preservation of ice cream A very cold mixture may be prepared by pouring ether, acetone, chloroform, or other volatile liquids upon solid carbon dioxide With ether or acetone as the liquid, a temperature as low as −80° C can be attained Mercury is frozen by this mixture, and in it a piece of rubber tubing becomes hard and so brittle that it can be shattered with a hammer

Solid carbon dioxide can be prepared in the laboratory by allowing the gas to escape from the steel cylinder, in which it is purchased, into a cloth bag The cylinder is tipped over until the escape valve is a little lower than the rest of the container The evaporation of liquid and the expansion of the gas cause heat to be absorbed, and the temperature is reduced to a point where some of the liquid carbon dioxide changes to the solid This may be removed from the inner walls of the bag A piece of carbon dioxide snow held in the palm of the hand does not come into contact with the skin If it did so, considerable danger might be involved in its handling The solid is always covered by a layer of gas If the snow is squeezed between the fingers, however, very painful "frostbites" will result

12 Chemical Properties

Carbon dioxide is relatively stable Only about 2 per cent decomposes to form carbon monoxide and oxygen at a temperature of 2000° C Because of its stability it does not often act as an oxidizing agent, although it consists of almost 73 per cent of oxygen.

It is reduced by a few vigorous reducing agents. Very active metals such as sodium and magnesium will remove its oxygen (at high temperatures) very readily. An ignited strip of magnesium ribbon will continue to burn in an atmosphere of carbon dioxide and will even reduce the solid

$$2\,Mg + CO_2 \longrightarrow 2\,MgO + C$$

Sodium reduces the dioxide to carbon and forms sodium carbonate

$$3\,CO_2 + 4\,Na \rightarrow 2\,Na_2CO_3 + C$$

The most familiar reducing agent for carbon dioxide is carbon

$$CO_2 + C \longrightarrow 2\,CO$$

This reduction occurs whenever carbon dioxide (in the absence of oxygen) comes into contact with hot carbon (page 298). Carbon dioxide possesses no reducing properties, since it contains a carbon atom with a valence of 4, which represents the maximum combining capacity of the element.

The chemical characteristics of carbon dioxide show that carbon is a non-metal. The aqueous solution of the dioxide contains some carbonic acid, H_2CO_3. This is produced by the reaction

$$H_2O + CO_2 \longrightarrow H_2CO_3$$

In the presence of at least traces of water, the dioxide reacts with oxides of metals to form carbonates. It forms the same compounds when it reacts with the hydroxides of the metals. Thus, when carbon dioxide is bubbled into a solution of lime water ($Ca(OH)_2$), a part of the gas dissolves, forming carbonic acid. This then reacts with the calcium hydroxide as follows

$$H_2CO_3 + (Ca^{++} + 2\,OH^-) \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + 2\,H_2O$$

Calcium carbonate is only slightly soluble and precipitates from the solution. This reaction is often used as a *qualitative test* for the presence of carbon dioxide. Barium hydroxide ($Ba(OH_2)$) is sometimes used in place of calcium hydroxide, because it is much more soluble and a more concentrated solution can be prepared. This permits the detection of smaller quantities of carbon dioxide. When the gas is passed into a solution of sodium hydroxide, sodium carbonate is produced

$$H_2CO_3 + 2\,(Na^+ + OH^-) \longrightarrow (2\,Na^+ + CO_3^{=}) + 2\,H_2O$$

The product in this case is soluble, hence no precipitate forms. Sodium hydroxide cannot be used, therefore, in the place of calcium hydroxide in testing for carbon dioxide.

When quicklime (CaO) is exposed to the air it is "carbonated," that is, the carbon dioxide in the air converts the oxide of calcium into calcium carbonate

$$CO_2 + CaO \longrightarrow CaCO_3$$

A trace of water must be present. Hence, we may conclude that the reaction occurs between calcium hydroxide and carbonic acid. The water is released again when these two substances react. Lime-plaster and mortar contain calcium hydroxide (or slaked lime) mixed with enough water to form a plastic mass. The hardening and "setting" of plaster results from the loss of water by evaporation and, more particularly, from the reaction between calcium hydroxide and carbon dioxide to form calcium carbonate.

13. Carbonic Acid and the Carbonates

Carbonic acid, H_2CO_3, is an unstable compound. The solution formed by bubbling carbon dioxide into cold water at one atmosphere of pressure contains only small amounts of the acid, but larger amounts are formed if the gas is dissolved in the liquid under high pressures.

The aqueous solution has the properties of a very weak acid. In this respect it compares very unfavorably with hydrochloric, sulfuric, and even acetic, a relatively weak acid which we find in vinegar. The stronger acids have a very sour taste and immediately

turn blue litmus paper to a sharp red color. A solution of carbonic acid, on the other hand, is only very mildly "acid" in taste and slowly turns blue litmus to a faint pink. The biting taste of "soda water" is due to this acid. The name "soda water" is associated with soda (sodium carbonate) from which the carbon dioxide used to prepare *carbonated water* was once derived by the action of an acid. Beverages are now carbonated by carbon dioxide that is purchased in steel cylinders.

The reaction of carbonic acid with a base, such as sodium hydroxide, may produce sodium carbonate or sodium bicarbonate, depending upon the relative amounts of base and acid available for the reaction. In the presence of an excess of the base, sodium carbonate is produced.

$$2\,(Na^+ + OH^-) + H_2CO_3 \longrightarrow (2\,Na^+ + CO_3^{=}) + 2\,H_2O$$

When an excess of carbon dioxide is passed into the solution, sodium bicarbonate is produced.

$$(2\,Na^+ + CO_3^{=}) + H_2CO_3 \longrightarrow 2\,(Na^+ + HCO_3^-)$$

To assure the preparation of sodium carbonate, a solution of sodium hydroxide is *saturated* with carbon dioxide. This forms pure sodium bicarbonate. The resulting solution is then mixed with an equal volume of a new sodium hydroxide solution, containing the same quantity of sodium hydroxide as the first solution. In this mixture sodium bicarbonate is converted into the carbonate by the following reaction.

$$(Na^+ + OH^-) + (Na^+ + HCO_3^-) \longrightarrow (2\,Na^+ + CO_3^{=}) + H_2O$$

"Ground" water contains small amounts of carbonic acid in solution. When this comes into contact with limestone in the earth, the following reaction occurs.

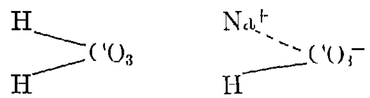
$$CaCO_3 + H_2CO_3 \longrightarrow (Ca^{++} + 2\,HCO_3^-)$$

The calcium bicarbonate, $(Ca(HCO_3)_2)$, which is relatively soluble, is carried away in solution. This is the manner in which "soft" water most often becomes "hard." It is also one cause of the development of cavities and channels in deposits of limestone rocks.

14 Dibasic Acids and Acid Salts

Carbonic acid is a *dibasic acid*. This statement means that a molecule of the acid contains two replaceable atoms of hydrogen — liberates two protons for reactions with bases; two moles of sodium hydroxide, for example, are required to react completely with one mole of the acid. A *monobasic acid*, such as hydrochloric acid, contains only one replaceable atom of hydrogen per molecule; a *tribasic acid*, such as phosphoric acid, H_3PO_4, contains three.

The reaction of a molecule of carbonic acid with one hydroxyl ion from sodium hydroxide removes only one hydrogen ion, or proton, from the acid and forms sodium bicarbonate, $Na^+HCO_3^-$.



The second hydrogen ion may be removed if another hydroxyl ion from sodium hydroxide is available, i.e., if one gram-molecular (or gram-formula) weight of sodium hydroxide is added for each gram-molecular (or gram-formula) weight of sodium bicarbonate.

A salt in which only a part of the replaceable hydrogen of an acid has been neutralized is an *acid salt*; it can still act as an acid by liberating the remainder of the replaceable hydrogen to react with bases.[1] Sodium bicarbonate, therefore, may be called *sodium acid carbonate*. Other acid salts are sodium

[1] Not all the atoms of hydrogen in every acid are replaceable; not all of the hydrogen atoms in a molecule of acetic acid, $HC_2H_3O_2$, for example, can react with a base. Only one of the four atoms of hydrogen in a molecule of this acid can do so, and it is for this reason that the formula is not written as $C_2H_4O_2$ or $H_4C_2O_2$.

bisulfate (or sodium hydrogen sulfate, $NaHSO_4$, monosodium (dihydrogen) phosphate, NaH_2PO_4, and disodium (monohydrogen) phosphate, Na_2HPO_4

15 Uses of Carbon Dioxide

We have already mentioned the use of carbon dioxide in the preparation of soda water and in refrigeration More than 25,000 tons are used annually in this country in producing soft drinks, which are solutions of carbon dioxide under a pressure of about four atmospheres, various flavors, sugar, and sometimes other acids such as citric

Carbon dioxide is also used to extinguish fires One of the familiar types of fire extinguisher depends upon the properties of the dioxide The extinguisher (Figure 156) contains a solution of sodium bicarbonate A bottle containing sulfuric acid is held in place near the top Until required for use the container is kept in an upright position To use it the cylinder is inverted, and the stopper then drops out of the bottle containing the acid The following reaction takes place

$$2\,(Na^+ + HCO_3^-) + (2\,H^+ + SO_4^=) \longrightarrow (2\,Na^+ + SO_4^=) + 2\,H_2O + 2\,CO_2$$

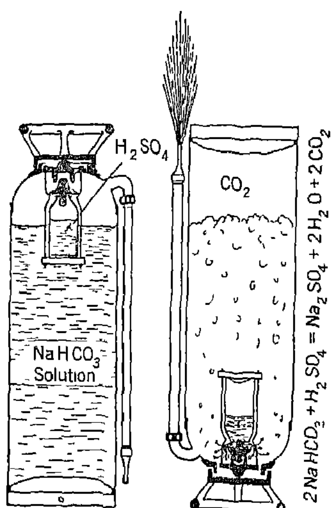


Figure 156 Fire Extinguisher

Considerable pressure develops in the container, and the solution becomes saturated with the dioxide The pressure forces the solution out through the nozzle The carbon dioxide accompanying the stream of solution, and also that escaping from it as the pressure is reduced, extinguishes the fire, because it excludes the air and thus prevents the continuation of combustion The water in the solution that issues with the gas also helps to extinguish the fire by exerting a cooling effect

The use of another widely used extinguisher is shown in Figure 157 When inverted this extinguisher produces a stream of foam containing carbon dioxide The inner container of the extinguisher contains a solution of alum or aluminum sulfate The outer cylinder contains a solution of sodium bicarbonate and licorice The aluminum sulfate reacts with water to form sulfuric acid and aluminum hydroxide

$$(2\,Al^{+++} + 3\,SO_4^=) + 6\,HOH \longrightarrow 2\,Al(OH)_3 + 3\,(2\,H^+ + SO_4^=)$$

The aluminum hydroxide forms a gelatinous precipitate When the cylinder is inverted, the two solutions are mixed, and the acid reacts with sodium bicarbonate, liberating carbon dioxide This gas and the aluminum hydroxide form a froth or foam which is stabilized, or made more nearly permanent, by the presence of the licorice The pressure developed within the extinguisher forces the mixture out of the container This device is especially useful in fighting fires from burning oil Such fires are difficult to extinguish with water, because the fire is largely in the vapors above the surface of the oil The water sinks, floating the oil on top of it The foam, on the other hand, flows over the surface of the oil, effectively blanketing it Because of the stable nature of the foam, the carbon dioxide is not carried away from the place of the fire by convection currents The latter difficulty is one that decreases the usefulness of the extinguisher described in the preceding paragraph

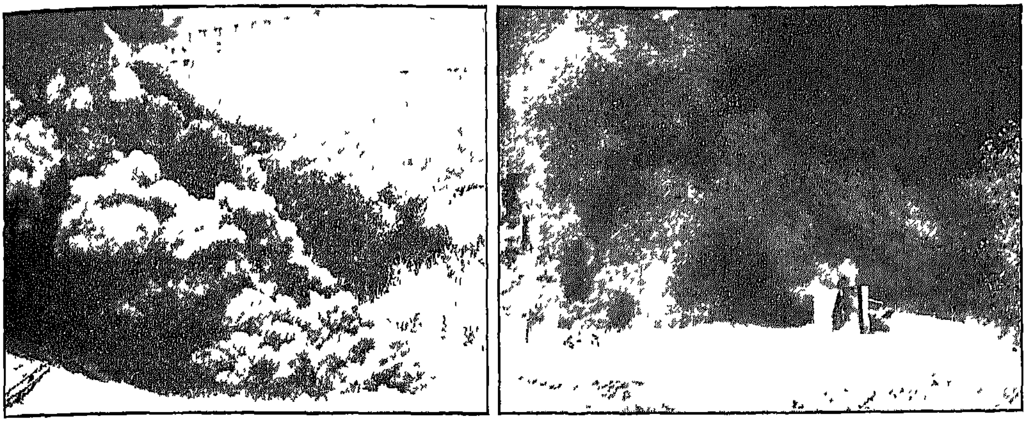


Figure 157 The Use of Firefoam
At left, burning oil, at right, after the use of Firefoam

Carbon dioxide is used extensively in the manufacture of sodium bicarbonate (baking soda) It is also used in the manufacture of white lead, which is an important part of many paints

Carbon dioxide is mixed with the oxygen that is administered to persons suffering from impairment of the respiratory organs in diseases like pneumonia and in cases of asphyxiation The presence of carbon dioxide stimulates the nerve centers that control respiration The normal exhaled air from the human lungs contains between four and five per cent of this substance

Carbon dioxide is responsible for the leavening of dough in baking It is liberated in the dough by the action of yeast that promotes the fermentation of sugar, by the reaction of soda (sodium bicarbonate) and the lactic acid of sour milk, or by the reaction of the ingredients of baking powder The different kinds of baking powder contain baking soda and an acid salt such as potassium hydrogen tartrate, $KHC_4H_4O_6$, or monocalcium phosphate, $Ca(H_2PO_4)_2$, or a substance such as sodium aluminum sulfate, $NaAl(SO_4)_2$, which reacts with water to form an acid. When the powder is mixed with water, in dough or elsewhere, the bicarbonate ion of the baking soda reacts with hydrogen ion to form carbonic acid, which then decomposes to liberate carbon dioxide The expansion of the gas during heating and its tendency to escape, just as bubbles of gas escape from water, cause the dough to "rise" and render the baked product more porous than it otherwise would be

One of the new uses for carbon dioxide is in blasting The liquid is placed in a steel cylinder under about 900 pounds of pressure per square inch Placed in the cylinder with it, is an easily ignited mixture, which by releasing heat vaporizes the liquid, thus greatly increasing the pressure (30,000 pounds or more) The cylinder is fitted with a special cap that is blown off when the pressure becomes great enough, and the release of the gas at this high pressure has the same effect as the explosive decomposition of an unstable compound

16 Carbon Disulfide

Carbon disulfide, CS_2, is the sulfur compound of carbon that corresponds to carbon dioxide It is produced when sulfur vapor is passed over hot carbon We may think of the carbon as burning in an atmosphere of sulfur, just as it usually burns in an atmosphere of oxygen or air In order to prevent the combustion of both carbon and sulfur by oxygen, the production of carbon disulfide must be carried out in the absence of air It is produced in an electric furnace of the type shown in Figure 158 Sulfur and



Figure 158 Production of Carbon Disulfide in the Electric Furnace

Charcoal is fed in at C and sulfur at A and O

coke are fed into the furnace continuously The sulfur is vaporized, and the carbon is heated to the required temperature by the heat which is liberated by the passage of the electric current between the two electrodes The disulfide is volatile and distills as rapidly as it is formed The vapor is passed from the top of the furnace into a condenser

The product has a yellow color because of dissolved sulfur, and an unpleasant odor, which is not that of carbon disulfide but of traces of impurities The pure substance is colorless and has no disagreeable odor It is about one and one-fourth times as heavy as water It does not mix with water, has a high index of refraction, evaporates readily, and therefore has a high vapor tension at ordinary temperatures The boiling point is 46 3° C. at 760 mm The vapor has a very low kindling point, a glass rod that has been heated to a moderate temperature will ignite the vapor if the rod is held an inch or two above the surface of the cold liquid The substance is poisonous

Carbon disulfide is used commercially as a solvent for rubber, phosphorus, waxes, gums, sulfur, and fats The sulfur solution finds some use as a medium for the vulcanization of rubber Carbon disulfide is also used as a solvent for resins in the manufacture of varnishes and lacquers It is one of the essential substances in the manufacture of cellophane and is used, in a similar manner, in one of the well-established processes for the manufacture of rayon The heavy, poisonous vapors that are produced when the liquid evaporates are used to kill weevils in grain and to kill moths, mice, rats, woodchucks, and other small animal pests Since it is a solvent for fat and grease, it might be used as a dry-cleaning agent if it were not poisonous and inflammable

17 Carbon Tetrachloride

This substance is well known because of its use in fire extinguishers and in dry cleaning It is produced by treating carbon disulfide with dry chlorine

$$CS_2 + 3\ Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

Iodine is used as a catalyst of this reaction. Sulfur monochloride, S_2Cl_2, boils at 138° and carbon tetrachloride at 77°, hence the two products of the reaction can be separated by fractional distillation Sulfur monochloride is used to some extent as a solvent for sulfur, and the solution is used sometimes in the vulcanization of rubber Carbon tetrachloride is also prepared on a small scale by the prolonged action of pure chlorine upon methane, CH_4, in the sunlight

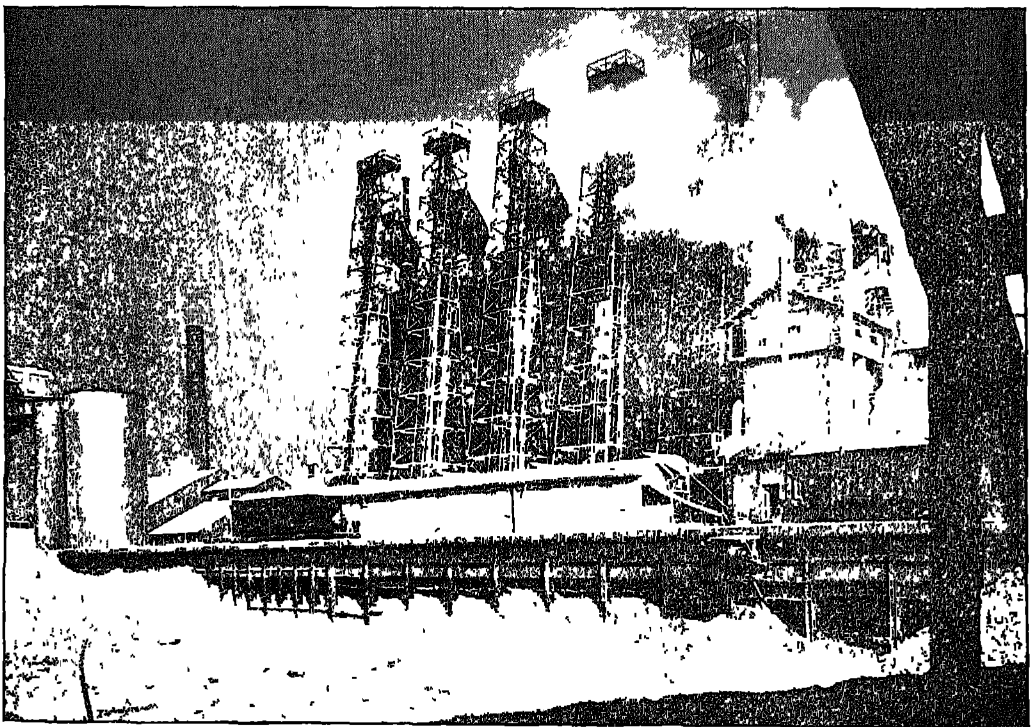
The vapor of carbon tetrachloride is considerably heavier than air and is not combustible For these reasons, and also because the liquid is readily volatile, carbon tetrachloride is used to extinguish fires The ordinary, small fire extinguisher contains a mixture of carbon tetrachloride and other

substances. A stream of the liquid is forced through the small outlet at the bottom of the cylinder and played about the base of the fire The liquid volatilizes, providing a blanket of non-inflammable gas, which excludes the air from the burning material This type of extinguisher is somewhat more efficient in fighting oil fires than the ordinary extinguisher that uses a mixture of carbon dioxide and water, because carbon tetrachloride mixes with the oil instead of sinking to the bottom as water does

Some of the liquids used in dry cleaning consist of a mixture of carbon tetrachloride and gasoline or naphtha The use of carbon tetrachloride for cleaning depends upon its properties as a solvent for grease and oils The mixture containing gasoline or other hydrocarbons is less expensive than pure carbon tetrachloride and has the advantage, over gasoline, of being difficult to ignite As much gasoline as possible (about 40 per cent) is used without producing a mixture which will form vapor that is easily ignited Carbon tetrachloride is also used as a solvent for grease in cleaning wool, and as a solvent for vegetable oils in the extraction of oils from crushed seeds of various kinds The tetrachloride is recovered by distillation, and the last traces are removed by blowing steam through the oil

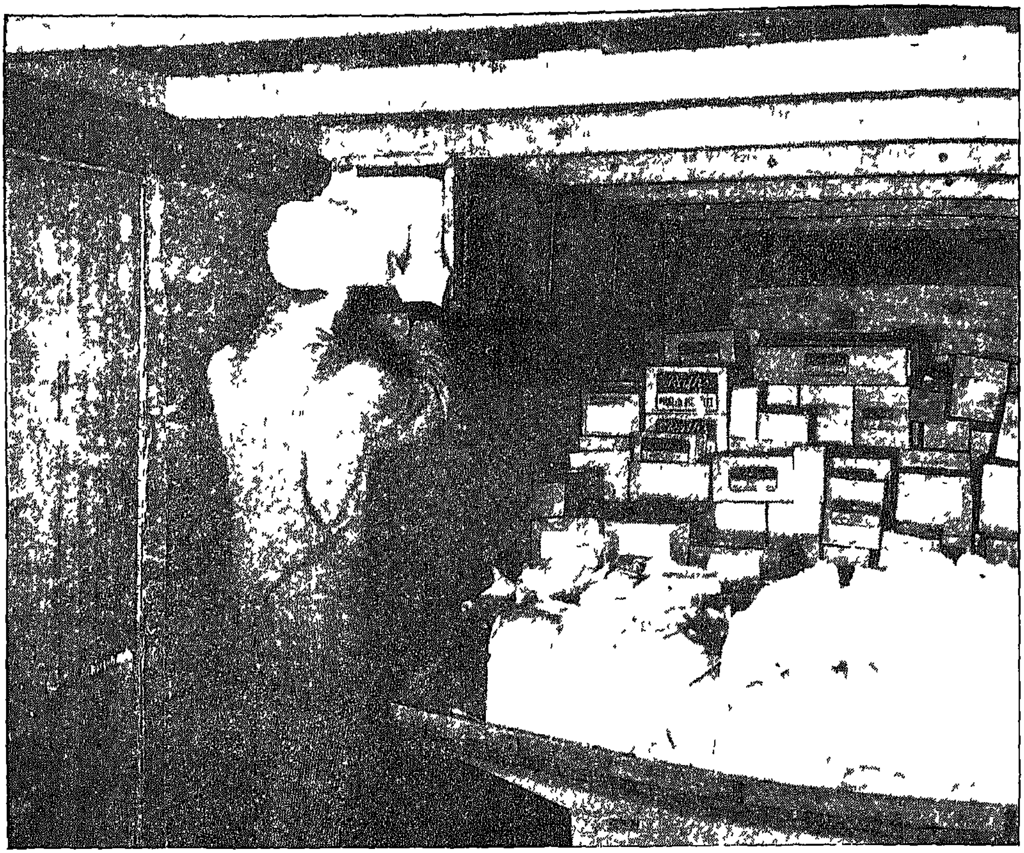
Carbon tetrachloride has a limited use in medicine in the destruction of parasites, such as hookworm, which may be inhabitants of the alimentary canal It is also used as a fumigant to kill insects, upon which it acts as a poison

On the whole, carbon tetrachloride is characterized by inactivity It is a typical chloride of a non-metal and as such differs greatly from the chlorides of the metals The latter are conductors of the current both in the fused state and in their solutions Carbon tetrachloride is a non-conductor



Courtesy of Pittsburgh Plate Glass Company

Figure 159 Limestone is Hoisted by Elevators to the Tops of Kilns in Which it is Converted into Carbon Dioxide and Lime.



Courtesy of Air Reduction Sales Company

Figure 160. Dry Ice Being Used for Refrigeration

The carbon and chlorine atoms in the molecule are united by shared pairs of electrons (covalences), while the salts of the metals are ionic compounds.

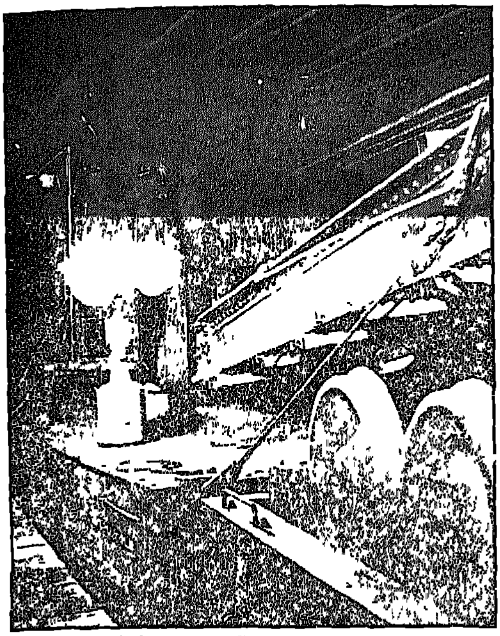
18. Silicon Carbide

When a mixture of sand and powdered coke is heated to a temperature of about 3000°, the following reaction occurs.

$$SiO_2 + 3\,C \longrightarrow SiC + 2\,CO$$

Silicon carbide (SiC), although sold under other names, is best known as *Carborundum*, a trade name given to it by Acheson, who first prepared the substance in 1891 Carborundum is made in an electric furnace in which air is excluded The furnace is built up of fire brick each time it is used. The charge consists of a mixture of powdered coke, sand, sawdust, and salt The sawdust makes a more porous mass and aids in the escape of carbon monoxide, the salt aids in the removal of iron by forming volatile ferric chloride A cross-section of the furnace and its charge is shown in Figure 162 A core of pure carbon, perhaps graphite, serves as a conductor The resistance encountered by the current causes the liberation of heat and the central portion of the charge becomes white-hot The portion of the charge next to the core is converted into crystals of silicon carbide (Figure 162)

Silicon carbide is used principally for grinding-stones, polishing powders, and other forms of abrasives It will scratch glass and is almost as hard as diamond.



Courtesy of Air Reduction Sales Company

Figure 161. Carbide Lights Used for Night-time Work

19. Calcium Carbide

This is an important compound of carbon and the metal, calcium. It is produced by heating a mixture of lime and coke in an electric furnace. The walls of the furnace are made of brick, and the charge is poured around large carbon electrodes. Lime reacts with carbon to form calcium carbide and carbon monoxide.

$$CaO + 3\,C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

At the temperature which is attained in the furnace, the carbide melts and flows out through an outlet in the bottom of the furnace. Since electrical energy is required in the process, plants for producing carbide are located at places where electricity can be produced most economically, as at Niagara Falls and Muscle Shoals (Alabama). The product usually contains coke and other impurities and is gray in color. It is supplied to the market in rather soft, porous lumps. The pure substance is crystalline and transparent.

Calcium carbide reacts with water to form calcium hydroxide and the combustible gas, acetylene (C_2H_2).

$$CaC_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

Bicycle lamps may be lighted by burning acetylene. In the early days of the automobile, the head lamps were lighted in the same manner, and before the day of the automobile, vehicles were sometimes equipped with lamps which used acetylene. The children of a generation or two ago used carbide to supply the acetylene that was burned to provide illumination in their magic lanterns. The same source of illumination often served in homes and in shops. This, of course, was before the widespread use of the electric light. Acetylene is still produced for such uses, to some extent. The gas is forced under pressure into steel cylinders containing a porous material mixed with acetone, in which acetylene is soluble. Large quantities of the gas are thus compressed in a small space, stored in this manner, acetylene is safe, although the pure liquid is dangerously unstable. Acetylene is now an important substance because of its use in the synthesis of many organic compounds. It is also used in oxyacetylene welding (page 73).

Calcium carbide reacts with nitrogen under certain conditions to form calcium

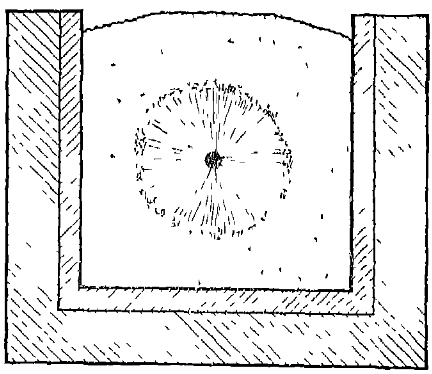
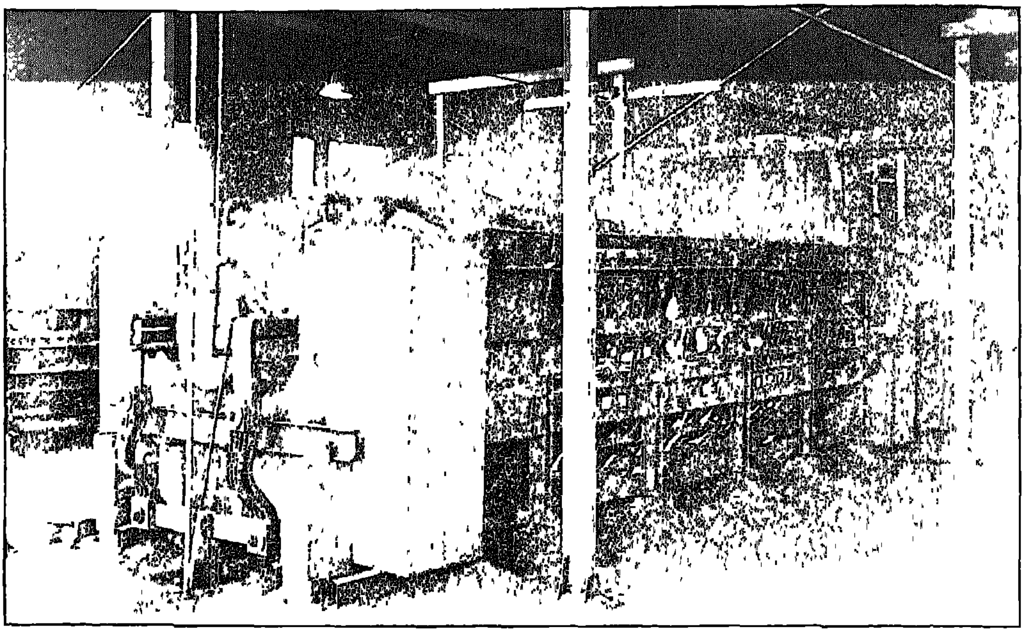


Figure 162. Cross Section of a Silicon Carbide Furnace

The carbon core is surrounded by crystals of silicon carbide



Courtesy of Norton Company

Figure 163 Resistance Type of Electric Furnace in which Sand and Coke are Converted into Silicon Carbide

cyanamide, $CaCN_2$ This substance is important because of its use in fertilizers, and because it may be made to react with steam to form ammonia and with sodium chloride or with sodium carbonate and carbon to form sodium cyanide, NaCN

Review Exercises

1 Explain how carbon monoxide is produced in a stove or furnace

2 How would you determine whether a sample of gas is carbon monoxide or carbon dioxide?

3 Why is carbonic acid called a dibasic acid?

4. What volume of carbon dioxide, at 20° and 760 mm, can be produced (1) by heating 100 g of $CaCO_3$, (2) by the fermentation of 100 g of glucose, (3) by burning 100 g of carbon, and (4) by heating 100 g of potassium bicarbonate?

5 What are the names and some of the uses of each of the following carbon compounds $NaHCO_3$, $CaCO_3$, $CaCN_2$, Na_2CO_3, C_2H_2, SiC, CCl_4, $COCl_2$, HCOOH, and CaC_2?

6 Suggest one reason why carbon forms more compounds than any other element

7 What weight of calcium carbonate could be converted into calcium bicarbonate by 10 liters (standard conditions) of carbon dioxide, assuming that 10 per cent of the carbon dioxide is not used in the reaction?

8 What weight of calcium carbonate is precipitated (0 0013 g dissolves in 100 ml at 18°) when one liter of carbon dioxide (at 0° and 760 mm) is completely absorbed in one liter of a solution containing an excess of calcium hydroxide (at 18°)?

9 What volume of carbon dioxide and water vapor at 100° and 760 mm would be produced by the complete combustion of the acetylene which is made when 5 g of calcium carbide reacts with an excess of water?

10 Why is carbon dioxide absorbed to a greater extent by a solution of sodium carbonate than by pure water?

11 How are the chloride and sulfide of carbon different in properties and structure from the corresponding compounds of the metals?

12 Identify or explain water gas, blast-furnace gas, producer gas, phosgene, dry ice, soda water, acid salt, baking powder, and Carborundum

13 Suggest one reason why carbon monoxide,

although very poisonous, has never been used as a poisonous gas in war

14 What is the loss in heating value if all the carbon in a ton of coke is allowed to escape up the chimney as carbon monoxide? Assume that the coke is pure carbon

15 A fire extinguisher contains 25 liters of a solution in which there is 10 g of sodium bicarbonate per 100 ml. of solution What (standard) volume of carbon dioxide can be produced from the contents of the extinguisher?

16 Carbon disulfide burns to form carbon dioxide and sulfur dioxide, SO_2 What (standard) volume of oxygen is required for the combustion of one gram-molecular weight of carbon disulfide?

References for Further Reading

Baking Powders *J Chem Ed*, **3**, 493 (1926), **9**, 1340 (1932)

Carbon Dioxide *Ind. and Eng Chem*, **22**, 140, 437, 1086, 1186 (1930), **24**, 613 (1932), **27**, 1305, 1452 (1935), **29**, 632 (1937), *Chem and Met Eng*, **28**, 5 (1923), **37**, 416 (1930), **38**, 136, 270 (1931), **39**, 433 (1932), **40**, 250 (1933), *J Chem Ed*, **5**, 1321 (1928), **7**, 151, 403, 637 (1930), **9**, 1503, 1523 (1932)

Carbon Disulfide *J Chem Ed*, **8**, 867 (1931)

Carbon Monoxide *Ind and Eng Chem*, **20**, 564 (1928), **21**, 389 (1929), **22**, 1096 (1930), **29**, 495 (1937), *Chem and Met Eng*, **30**, 824 (1924), **43**, 590 (1936)

Carbon Tetrachloride *Chem and Met Eng*, **43**, 313 (1936)

Fire Extinguishers *J Chem Ed*, **9**, 1503 (1932)

Silicon Carbide *Chem and Met Eng*, **31**, 501 (1924), *Ind and Eng. Chem*, **19**, 1127 (1927)

22

THE ATMOSPHERE

It appears from some recent experiments of Mr. Perkins that air becomes liquid under a pressure of 2000 atmospheres. This requires confirmation, if true, it is probable that pure oxygen and nitrogen gases may also be liquefied by the same degree of compression.

A CHEMISTRY TEXTBOOK OF 1828

1 Introduction

The term *atmosphere* refers to the mixture of gases surrounding the earth. Its total weight is about 5.7×10^{15} tons. This mixture is also commonly called *air*, although the latter term is often used in referring to a small part of the atmosphere. Thus, we usually speak of the air in a container instead of the atmosphere. Air was regarded by the ancients as an element, and until the latter part of the eighteenth century, it was thought to be the only gaseous form of matter. When oxygen and hydrogen were discovered, they were thought to be special kinds of air, hydrogen was called "inflammable" and oxygen "dephlogisticated" air. The experimental work of Scheele, Priestley, Black, Rutherford, and Lavoisier, during the late eighteenth century, provided the background for Lavoisier's explanation of air as a mixture of oxygen and nitrogen, or azote, as it was first called. During the last decade of the nineteenth century, Lord Rayleigh and Sir William Ramsay discovered argon (1894), and Ramsay (with Travers) discovered neon, krypton, and xenon. Ramsay showed that these inert gases, too, are constituents of the atmosphere. He also found traces of helium, the lightest of these gases. In addition to the elements mentioned above, the air contains water vapor, carbon dioxide, traces of hydrogen, dust, and other more or less accidental substances.

This chapter deals with all the components of the atmosphere except oxygen, which was discussed in Chapter 5, and nitrogen, to which special attention will be given in Chapter 30.

2 Composition

The percentages of the various substances in the air vary greatly with the height above sea level at which the sample of air is collected.

The following table represents the average composition at sea level.

TABLE 15

Composition of the Air, by Volume

Component	Percentage
Nitrogen	78
Oxygen	21
Water vapor	Varies greatly
Argon	0.94
Carbon dioxide	0.03–0.04
Hydrogen	0.01 or less
Neon	0.0012
Helium	0.0003
Krypton	0.00005
Xenon	0.000006

Average density, 1.29 g per liter, standard conditions

We cannot obtain definite information about the composition of the extreme upper limits of the atmosphere, but it appears likely that the percentages of oxygen, argon, and carbon dioxide decrease gradually with increasing altitude. The relative amount of nitrogen probably increases slightly at first and then decreases until at an altitude of about 50 miles, it is thought, the percentage of nitrogen is very small, probably about 2 per cent. The percentage of hydrogen is thought to increase slowly for the first 30 miles and then to increase rapidly until in the extreme upper parts of the atmosphere it is practically the only substance present.

The pressure of the atmosphere decreases from 760 mm. at sea level to about 40 mm. at ten miles and about 0.1 mm. at thirty miles. The pressure is only about 400 mm. at a height of 15,000 feet. Airplanes can ascend to heights in excess of 40,000 feet. Because of the decreased pressure at that altitude the concentration of oxygen is not sufficient to form explosive mixtures with the "gas" in the cylinders of the engine. To overcome this difficulty a supercharger is used — a device for utilizing the exhaust of the engine in operating a compressor, which feeds air to the engine at a pressure of one (sea level) atmosphere.

Near the earth's surface small amounts of many other different substances may sometimes be found in the air. These are the products of the decay of organic material, of oxidation, of volcanic action, and of industrial activities. They include such substances as ammonia, sulfur dioxide, hydrogen sulfide, and carbon monoxide. Traces of hydrogen peroxide and ozone are also usually present, while living forms of matter are represented by bacteria, yeast cells, and the spores of molds and fungi. Bread left in the air soon shows growths of molds which start from germinating spores that settle out of the air upon the bread. Bacteria and yeast cells are carried by the air and are responsible for the processes of putrefaction and fermentation. In order to protect food materials against their attacks, the speed of the changes which they produce may be slowed down by refrigeration. The organisms may be killed by heat and the materials may then be canned or otherwise sealed to prevent the entrance of other bacteria from the air. Preservatives may be added which kill the organisms or otherwise prevent their destructive action. Among the preservatives sometimes used are sodium benzoate in catsup, salt in meats, vinegar in pickles, and concentrated solutions of sugar in jams.

3. Air as a Mixture

Even after the discovery that air contains more than one substance and that it cannot, therefore, be an element, there was some doubt concerning its exact nature. The composition, especially as regards its two major components, oxygen and nitrogen, appears to be approximately constant. For this reason there might be some cause to suspect that air is a compound and that the proportions of oxygen and nitrogen are in accordance with the law of definite proportions. We know, however, that the various substances found in the air are only parts of a mixture. This fact can be demonstrated in many different ways.

(1) The composition of air is not definite. The percentages of some of the substances which are always present show considerable variations. This is particularly true of water vapor. Even the percentages of oxygen and nitrogen are not absolutely constant. Samples of air collected in different parts of the world and under different conditions contain slightly more or slightly less than 21 per cent of oxygen and slightly more or slightly less than 78 per cent of nitrogen. The percentage of oxygen is higher in the open fields and in the woods than in cities. In a certain large American city, for example, the percentage of oxygen (average of about fifty analyses) is 20.95 per cent, while the average percentage in the mountains of Scotland is 21.18. The great variations in the composition of the air with altitude is further proof that air cannot be a compound.

(2) Liquid air does not act as a compound. A pure liquid has a definite boiling point, but liquid air does not. As its temperature rises, the composition of the liquid changes and, hence, its boiling point also varies. Certain parts of the air — water vapor and carbon dioxide — are condensed to liquids and are easily separated long before the main portion is liquefied.

(3) When a pure substance dissolves in water,

or in any other solvent, it does so as a whole. The ratio of the elements composing the substance is the same in the solution as it is in the undissolved state. We find, however, that the nitrogen and oxygen of the air have different degrees of solubility. Water dissolves more oxygen than nitrogen, and as a result the composition of dissolved air is different from that of ordinary air. This would not be true if the oxygen and nitrogen were chemically combined.

(4) Chemical changes are associated with changes in energy. Heat is either liberated or absorbed as a change occurs. Yet when oxygen and nitrogen are mixed at ordinary temperatures and pressures, there is no change that indicates either the liberation or the absorption of energy. This must mean that no compound is produced when these elements are brought together under the conditions that exist in the atmosphere.

(5) Probably sufficient proof that air is a mixture lies in the fact that if air is a compound it is totally unlike any compound containing the two elements (nitrogen and oxygen) that has ever been prepared. The oxygen of the air has the same properties as that which is prepared under conditions which prohibit the presence of nitrogen and all other substances. The only difference appears to be one of concentration. Air is less concentrated with respect to oxygen than a sample of the pure element, because of the large percentage of nitrogen with which it is mixed. The oxygen of the air forms the same oxides, and supports combustion, decay, and other oxidation processes in the same manner as pure oxygen, but it does so at a slower rate.

The proportions of the different components of air at one place on the earth are, however, unusually nearly constant. This condition is surprising, when we consider the fact that air is a mixture, and just why it is true cannot be explained entirely satisfactorily. Many factors operate to change the composition of the atmosphere, but they tend to balance the effects of one another. Carbon dioxide, for example, is added to the atmosphere by the respiration of animals and by the combustion and decay of materials containing carbon. These processes also remove oxygen at the same time that they add carbon dioxide. The percentage of carbon dioxide would gradually increase if certain agencies did not remove it at about the same rate as it is added. Plants absorb carbon dioxide and from it synthesize starch, sugar, cellulose, and the like. During these changes oxygen is released to the air. The life processes of plants therefore tend to balance the effects of animal respiration, combustion, and decay upon the composition of the atmosphere.

The equilibrium conditions that exist between the different components of the atmosphere and their solutions in the water on the earth's surface must also play an important part in maintaining the nearly constant composition of the atmosphere. If a greater than normal concentration of any one of these components appears in the atmosphere, more of that component dissolves until equilibrium conditions are again established.

4. Carbon Dioxide of the Atmosphere

Large amounts of carbon dioxide are removed from the air during chemical changes in various rocks. Thus, a solution of carbon dioxide in water contains carbonic acid, which reacts with limestone and dolomite rocks to form calcium and magnesium bicarbonates. Many millions of tons of the dioxide are removed each year from the air by this and similar reactions. Water containing carbon dioxide dissolved from the air also plays a very important part in the weathering of other kinds of rocks. This is especially true in the decomposition of the feldspars, of which orthoclase ($KAlSi_3O_8$) is an example. The action of a solution of carbonic acid (H_2CO_3) upon this mineral is shown by the following equation.

$$2KAlSi_3O_8 + H_2CO_3 + H_2O \longrightarrow K_2CO_3 + Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O \text{ (clay)} + 4SiO_2 \text{ (sand)}$$

Although carbon dioxide is not extremely soluble in water, very large quantities must be removed by dissolving in the water that falls through the air as rain. Some also

dissolves in the waters of rivers, lakes, and the seas, forming a solution in which the carbon dioxide is in equilibrium with the carbon dioxide in the air If the concentration of this substance in the air should be increased, more of it must dissolve to establish equilibrium again

Small quantities of the carbon dioxide dissolved in water may also be converted by different forms of aquatic life into calcium carbonate, from which these organisms form their shells and skeletons The water can then dissolve more carbon dioxide from the air Most of the carbon dioxide from which these calcium carbonate structures are formed comes, however, from the carbonate carried in solution by river water that empties into the sea These soluble carbonates are produced directly during the weathering of certain kinds of rocks But if traced back to its source, the carbon dioxide contained in the substances which river water has in solution will prove to have come from the air It is said that the quantity of carbon contained in the carbonates found in sedimentary rocks and dissolved in the waters of the earth is some 30,000 times the quantity which exists as carbon dioxide in the atmosphere If all of it was originally present in the atmosphere — of this we cannot be sure — the percentage of carbon dioxide in the air would necessarily have been much greater then than it is now, and the increased quantities of it must have made life, the temperature of the earth, and many natural kinds of chemical changes very different from what they are in our atmosphere In an atmosphere having such a high percentage of carbon dioxide, the very existence of oxygen-breathing creatures would have been impossible However, the existence of fossils from the earliest periods, and their similarity to those of later periods in the earth's history indicate that at no time has the atmosphere contained excessive quantities of carbon dioxide

Several theories have been advanced from time to time concerning the original source of the carbon dioxide in the air This subject is of interest because of its bearing upon the question of the origin and development of forms of life One theory suggests that the carbon dioxide was added to the atmosphere in the beginning by volcanoes, and assumes that carbon originally existed in the earth as graphite This, it is said, was converted into the dioxide by chemical reactions between graphite and the oxides of iron (chiefly magnetic oxide), in which the carbon acted as a reducing agent Later, when plant life had begun, it was restored to the earth in the form of calcium carbonate deposits, and some of the carbon, in time, became coal Another theory assumes that carbon dioxide was a constituent of the original atmosphere of the earth This theory also assumes that no oxygen was present originally and that the oxygen now found in the atmosphere was placed there largely during the Carboniferous period by the action of plants We cannot finally decide questions such as these because there is no definite method of submitting them to experimental tests They are closely associated with theories of the origin of the earth

The quantities of oxygen, carbon dioxide, and nitrogen in the air are so large and the quantities added or removed by plants, animals, and chemical changes of one kind or another are relatively so small that the total quantities suffer only slight changes Changes at one place on the earth's surface may occur to a sufficient extent to become significant, but these are soon destroyed by the winds that mix the air continuously and prevent radical departures from an average composition

5. The Water Vapor of the Atmosphere

At a definite temperature, a liquid evaporates into a closed space above it until the pressure of the vapor attains a definite, maximum value When this maximum vapor pressure has been attained, a state of equilibrium is said to exist between the liquid and the vapor The space above the liquid is saturated with vapor, or the *humidity* is 100 per cent At low temperatures, water evaporates slowly, and only a small quantity of vapor must be present in the space above the liquid to produce a humidity of 100 per

cent. As the temperature rises, molecules escape from the surface of the liquid more and more rapidly. Consequently, there must be more molecules per unit of volume in the space above the liquid in order that the number returning to the liquid may be equal to the number leaving. Hence, as the temperature rises, more and more vapor is required to produce a humidity of 100 per cent.

The *relative humidity of the air* is the ratio (expressed as per cent) of the quantity of water vapor present in a given volume to the quantity which must be present to saturate the same volume. Since the partial pressure of the water vapor in the atmosphere is directly proportional to the relative amount of that substance (by volume) in a given sample, the relative humidity may be calculated by comparing the aqueous vapor pressure of air to the maximum vapor pressure of water at the same temperature. Thus, the vapor pressure of water in equilibrium with water vapor at 20° is 17.5 mm. If the partial pressure of the water vapor in the air at 20° is 8.75 mm., the relative humidity is 50 per cent.

The water vapor in the atmosphere is produced by the evaporation of water from lakes, rivers, seas, oceans, and soil. The air above a large body of water, such as the ocean, may become entirely, or almost, saturated. Winds move this air over the surface of the ocean and finally blow it across the land. If the temperature of the land is higher than that of the ocean, the air which was saturated with water vapor, when it was over the water, can absorb more moisture as it becomes warmer. Hence the humidity falls to a value less than 100 per cent. But if the saturated air that blows in from the sea is cooled, it will be capable of holding less moisture. The excess may precipitate as rain or, if the temperature is sufficiently low, as snow.

Because water molecules are lighter than molecules of oxygen and nitrogen, moist air is lighter than dry air. Hence, air containing much moisture tends to rise. At higher elevations its temperature may be sufficiently reduced to cause the moisture that it contains to exceed the amount required for saturation. If this happens, precipitation may occur. The dust particles in the atmosphere play an important part in precipitation. In the absence of dust, the saturation point may be exceeded without any precipitation, and the air is then said to be supersaturated with water vapor. In dust-free air containing only water vapor and other gaseous constituents, the condensation of water vapor is very slow and difficult. The particles of dust appear to act as nuclei about which water condenses. If there are no such nuclei, the quantity of vapor per unit of volume must be several times greater than the quantity required for saturation, before precipitation begins. In the absence of dust, atoms or molecules carrying electrical charges (these are called *ions*) may act as nuclei for condensation.

Dew is water that condenses from the water vapor in the air upon objects on the earth's surface. During the night these objects lose heat by radiation, and their temperature falls below that of the air. The air which comes into direct contact with these objects is also cooled, and if cooling extends to a temperature at which the water vapor in the air exceeds the saturation point, condensation occurs. Since the cooling occurs only very near the objects with which the air is in contact, water forms on their surfaces. Clouds are composed of tiny droplets of water or of ice crystals, and are formed at a height where moist warm air in rising is cooled sufficiently to produce condensation and, sometimes, even freezing. If the water droplets become heavy enough, they fall as drops of rain. Fog is of the same character and may be thought of as a cloud very near the earth's surface.

6. Ventilation

Adequate and efficient ventilating systems are essential in every building designed for work or habitation. Ventilation does not

mean merely the renewal of the air supply as oxygen is removed and carbon dioxide is added by the respiration of the occupants of a room or of a building. It was once thought that discomfort and depression in closed and poorly ventilated rooms were the effects of the small percentage of oxygen and of the poisonous effects of the accumulated carbon dioxide. This belief has been disproved. Experience shows that the normal oxygen content may be decreased even as much as 50 per cent and the carbon dioxide content may become as great as three per cent (instead of the normal 0.03 per cent) without any feeling of discomfort and with complete safety to the persons who breathe the air. This does not mean, however, that such air is just as good to breathe as the normal "out-of-doors" air with its 21 per cent of oxygen and 0.03 per cent of carbon dioxide. Certainly the normal air is more invigorating, and only when we breathe it instead of air of abnormal composition may we expect normal functioning of the various parts of our bodies in which oxygen is removed from the air and is consumed. The body is accustomed to functioning under certain conditions which are represented by the average composition of the atmosphere. Naturally, it cannot be expected to adjust itself quickly to compensate for radical changes in the environment.

In a room in which the circulation of air is very poor, the carbon dioxide content may become sufficiently high to cause trouble, provided that several persons are present to manufacture and liberate this substance, but this is not a likely happening. Nor is there any experimental evidence to indicate that organic poisons — "crowd poisons" — are expelled from the lungs during respiration. The best available information on the subject indicates that the condition of the air, in a house or any other building, which determines the comfort and health of the occupants depends upon three factors: humidity, temperature, and circulation. The humidity is important because it controls the evaporation of moisture from the skin. In closed rooms the humidity may become very high because of the water exhaled from the lungs of the occupants and evaporated from their bodies. As the humidity becomes higher and approaches the saturation point, evaporation from the skin occurs more and more slowly, and discomfort results. The same effect is noticed in summer when the humidity of the air is high. Physical discomfort results because the temperature of the body cannot be controlled by variations in the amount of moisture evaporated from the surface. Conditions may be improved by maintaining a low temperature (68° F. if possible) and by keeping the air in motion. If the air is moving, there is no opportunity for the portions immediately surrounding the body to become saturated, thus slowing down evaporation still more.

In winter, cold air containing only small quantities of moisture is brought into the rooms of houses, offices, and public build-



Courtesy of National Institute of Health

Figure 164 Laboratory Technician Working With Dangerous Materials

Her work is carried on in an isolated glass cubicle which is completely air conditioned

ings, where it is heated to a temperature of about 70° F At this relatively high temperature, it is capable of absorbing much more moisture than it could possibly contain out-of-doors Moisture evaporates too rapidly from the skin under these conditions, and the body is chilled In order to remedy the situation more fuel is burned to raise the temperature of the air, but this only aggravates the situation by causing even more moisture to evaporate In winter, therefore, provisions should be made to increase the humidity of the air If this is not done, the skin becomes dry and cracks Excessively dry air also causes furniture and walls to crack Modern processes of air conditioning are now often installed in hotels, public buildings, homes, stores, and in railway trains These processes provide for regulation of temperature, humidity, and circulation, as well as frequent renewal For the greatest degree of comfort the air of buildings should have a relative humidity of 35 to 50 per cent in winter, and 20 to 30 per cent in summer

THE ANALYSIS OF AIR

7 Determination of Oxygen

The percentage of oxygen in the air can be determined by exposing some substance which combines readily with oxygen to a definite volume of air After allowing sufficient time for the reaction to be completed, the decrease in volume is measured to determine the percentage (by volume) of oxygen Phosphorus is sometimes used to react with the oxygen Copper is also used A definite volume of air may be mixed with a measured volume of hydrogen and the mixture exploded by an electric spark If the water vapor which is produced is condensed, one third of the contraction in the volume may be taken as the volume occupied by the oxygen in the sample This calculation is based upon the combining proportion (by volume) of hydrogen and oxygen (2 1) Still another method consists in shaking a sample of air with a mixture of potassium hydroxide and pyrogallol This mixture removes the oxygen, and the percentage of the element is determined by measuring the contraction in volume as in other methods

8 Determination of Water Vapor

The percentage of water vapor in the air can be determined by passing a definite volume of air through a previously weighed tube containing calcium chloride, or some other substance which combines readily with water After the passage of the air the tube is weighed again to determine the weight of water which has been absorbed This weight can be used to calculate the percentage of water vapor (by volume) if desired

9 Determination of Carbon Dioxide

The percentage of carbon dioxide can be determined by passing a definite volume of air through a tube containing some substance which reacts with the dioxide The absorbent usually employed for this purpose is sodium or potassium hydroxide, and sodium or potassium carbonate is formed From the gain in weight of the tube containing the absorbent, the percentage of carbon dioxide by weight and by volume can be calculated

10 Determination of Nitrogen and Argon

After the removal of oxygen, carbon dioxide, and water vapor, by the methods previously described, the residue consists chiefly of nitrogen and argon These two gases may be separated by passing the mixture over hot magnesium The nitrogen combines with the metal to form the nitride Mg_3N_2, and the argon remains free The percentage of argon is about 0 9 and that of nitrogen is approximately 78.

11 The Liquefaction of Air

The production of liquid air has become an important industry, or rather an important part of several industries which use oxygen, nitrogen, argon, and neon In scientific work, liquid air finds considerable use whenever extremely low temperatures are desirable It is also used to remove moisture from gases by freezing Charcoal cooled by liquid air is used to remove gases and to produce high vacua Mixed with finely divided charcoal or other carbona-

ceous material and packed in cartridges, it forms a powerful explosive

Because its components boil at very low temperatures (−195° to −183°), liquid air cannot be kept in an ordinary container, such as a beaker or a bottle If it is to be preserved for any length of time, provisions must be made to insulate it from external sources of heat This can be done by placing it in vessels so constructed that heat from the outside is conducted very slowly to the liquid air in the container The Dewar flask, an excellent container for liquid air, is made of double glass walls, and the space between the walls is highly evacuated Heat does not readily pass through a vacuum, hence the contents of the flask are protected from thermal conductivity The flask is stoppered by means of a plug of loose cotton, which is also a poor conductor The walls of the flask — in the evacuated space — may be silvered so that heat from the outside is reflected instead of being absorbed Thermos bottles are designed in a similar manner and are used to keep liquids hot or cold by preventing heat exchanges with the surroundings

Liquid air, like the usual state of the atmosphere, is a mixture and, therefore, has no definite melting point, boiling point, or composition It resembles water in appearance, but it has a slightly more bluish color, which becomes more intense as the nitrogen escapes and the concentration of oxygen increases Other properties, such as the density (average about 0 9) and the boiling point, vary with the composition The most spectacular property of liquid air is its effect upon many common objects, an effect produced by the extremely low temperature of the substance Flowers, vegetables, and fruits immersed in liquid air become so hard and brittle that they can be pulverized or shattered Rubber, similarly cooled, becomes as brittle as glass Mercury can be frozen into a hard mass, which can be used as a hammer Substances cooled to the temperature of liquid air react very slowly, although the rate of oxidation is increased because of the effect of the greater concentration of oxygen in the liquid

THE INERT GASES

The air contains almost one per cent, by volume, of argon and much smaller amounts of helium, neon, krypton, and xenon Because of their chemical inactivity, these elements are called the inert gases No compounds of these elements have ever been made, with the possible exception of a few unstable substances, such as hydrates of three of the elements and a chloride of krypton Radon (page 247) is also an inert gas

The inertness of these elements is explained by the structures of their atoms For every element of the family the outermost electron group of the atom contains eight electrons, a number which we have referred to as representing the greatest possible degree of stability for the outermost group As a result, the atoms of these elements do not lose, gain, or share electrons, and their structures represent the stability which other atoms attempt to attain in their reactions Many of the physical properties of the inert gases are also undoubtedly related to the structure of their atoms Not only do they fail to combine with other elements, but their atoms do not combine with each other — their molecules are monatomic There is also very little attraction between their molecules, and cohesion is consequently very slight Because of this condition, the velocity of the molecules must be reduced to a very low value before molecular attraction is made to prevail and the gases can be liquefied The separation of the molecules against this weak molecular attraction is also performed without difficulty; consequently the molecules, when once reduced to the liquid state, need not be raised to a very high temperature to cause their escape This condition results in extremely low boiling points The densities of the gases vary considerably — from helium, which is the lightest of all gases after hydrogen, to xenon, which is about four times as heavy as air

The boiling points and densities (under

standard conditions) of the members of this group of gases are given below

	Density g per liter	Boiling Point C° (1 atmos.)
He	0.1785	−268.9
Ne	0.900	−245.9
Ar	1.782	−185.8
Kr	3.708	−151.8
Xe	5.85	−109.1

12. History of the Inert Gases

Cavendish, in 1785, was the first investigator to find evidence of the presence of the inert gases in the atmosphere — or anywhere. However, he did not realize the significance of his discovery. After causing all the nitrogen in a definite sample of air to combine with oxygen, under the influence of an electric spark, and after removing the excess of oxygen and the products of the reaction (NO and NO_2), Cavendish found that a small part (about 0.008) of the original sample of air remained. This did not appear to be nitrogen, since it could not be made to combine with oxygen; and it was not oxygen or any product of the reaction between the two elements because it was not removed by substances which effectively absorbed or reacted with these substances.

The findings of Cavendish went without explanation and with only casual consideration for more than one hundred years. In 1894, Lord Rayleigh found evidence of another sort to indicate that the atmosphere contained small quantities of one or more hitherto unknown substances. He found that the nitrogen prepared from air had slightly different properties from that prepared from some nitrogen compound, such as ammonium nitrite. In particular, he called attention to the difference in density between nitrogen samples prepared from the two sources. The sample prepared from air was always heavier than an equal volume of the other. In seeking an explanation of this difference, Lord Rayleigh was joined by Sir William Ramsay, who found a small percentage of the nitrogen-fraction of air that would not combine with magnesium to form a nitride. It became necessary, therefore, to recognize this residue as a new element. This element was named *argon* (lazy) because of its chemical inertness. In the same year, 1894, spectroscopic evidence (page 233) led to the discovery of the element in the sun's atmosphere.

Janssen, in 1868, found a line in the spectrum of the sun which could not be identified as belonging to the spectra of any of the elements then known. Lockyer assumed that the line belonged in the spectrum of an element not known on the earth. Since the element was part of the sun, he gave it the name *helium* (sun). This element was not discovered on the earth until 1889, and was not really recognized until 1894 (by Ramsay). Discovery was made by spectroscopic examination of samples of the gas expelled when uranium-bearing minerals are heated. The spectroscope revealed the same line in the spectrum of this gas as had been observed twenty-seven years previously in the sun's spectrum.

Neon, krypton, and *xenon* were discovered by Ramsay and Travers in 1898. Liquid air was carefully distilled, and different fractions were collected at various temperatures. Each of the first fractions was further separated by distillation, and the different samples were studied with the aid of the spectroscope. The spectra revealed lines belonging to three hitherto unknown elements, which were called neon (new), krypton (hidden), and xenon (stranger).

Radon, previously called niton, is also a member of the family of inert gases. It is produced by the radioactive disintegration of radium and is itself radioactive (page 247). Because of its rapid rate of decay (page 250), this gas can never be present anywhere in any considerable quantity and is not present in the atmosphere.

13. Production and Uses of the Inert Gases

Argon, neon, krypton, and xenon are prepared by the fractional distillation or by the

fractional liquefaction of air Both of these methods depend upon differences in the boiling points of the components of air Until the first World War, helium was produced by heating uranium minerals and was unobtainable in large quantities Like krypton and xenon at the present time, it had no practical value and was known only as a laboratory "curiosity," if it was known at all It sold — if and when a purchaser was found — for about $2500 per cubic foot The government now operates a plant in Texas for the recovery of helium from natural gas This plant can supply some 25,000,000 cu ft annually, and the cost of production has been reduced to about 3/1,000,000 of the cost prior to 1918

The natural gas from wells in certain regions in Texas contains a large percentage of nitrogen and one per cent (or slightly more) of helium The helium is recovered by liquefying the other constituents at a temperature and pressure at which helium (b p −268 90) remains in the gaseous state The problem offered many difficulties but was solved in a remarkably short time in response to the urgent demands of the country's military forces Observation balloons and other lighter-than-air craft had previously been inflated with hydrogen Because of its extremely combustible character, the use of hydrogen for this purpose, especially during military operations, is very dangerous Helium, being next to hydrogen in lightness, and consequently in lifting power, was the only gas that met the requirements of low density and non-combustibility Its density is 0 178 (grams per liter) and it has a lifting power of about 92 per cent that of hydrogen, although it is twice as heavy

Helium mixed with oxygen is sometimes supplied under high pressures to men who must work in caissons, in diving bells, or in diving suits at considerable depths in water When air is used, nitrogen appears to dissolve in the blood under the high pressures at which the air is taken into the lungs When the diver emerges he is likely to develop the condition called "bends," unless

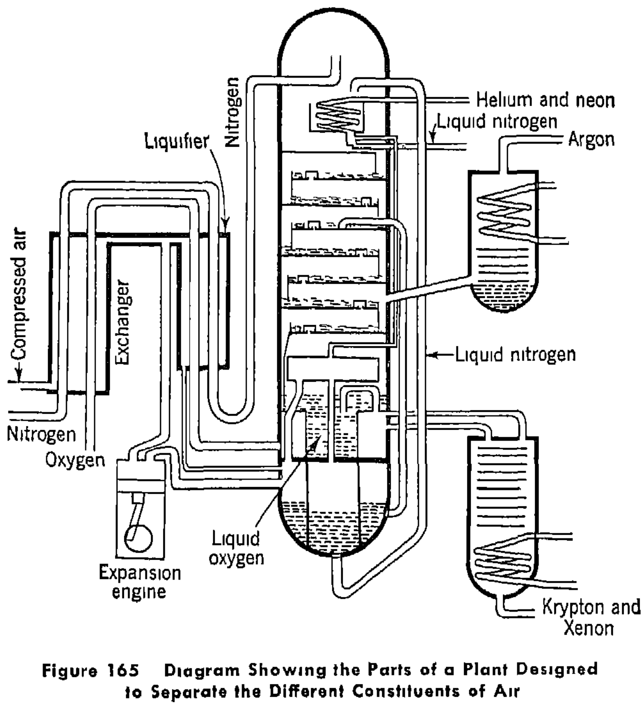


Figure 165 Diagram Showing the Parts of a Plant Designed to Separate the Different Constituents of Air

he enters a pressure-chamber, where the pressure of the air which he breathes is lowered gradually. If he steps immediately into the atmosphere, where the pressure of the air which he breathes is very much lower than that supplied him when he was beneath the surface, the nitrogen which has dissolved in his blood quickly escapes from solution and forms bubbles. This is believed to be the cause of "bends." If helium, instead of nitrogen, is used to dilute the oxygen, the danger seems to be more easily averted.

Argon is used to fill the space around the filaments in electric light bulbs. This gas does not conduct heat as well as nitrogen does; therefore, in a light bulb filled with it there is less heat lost through conduction from the filament to the glass walls and the air outside. Argon also retards the vaporization of the tungsten that composes the filament. Both of these effects allow the filament to be heated to a higher temperature and hence to emit more light.

Neon, and sometimes argon and helium, are used in producing the tubes commonly called "neon signs." These tubes are widely used as advertising signs and as beacons for ships and airplanes. They cost considerably less to operate than the old-fashioned "electric light" sign, and give better and farther penetration, particularly through fog. The color of the light emitted by a "neon tube" depends upon the color of the glass of which the tube is made and upon the contents. Different colors are produced by different mixtures of argon, neon, and mercury vapor in tubes made of glass of various colors. The tubes are operated at about 10,000 volts but at low amperage — about 30 milliamperes (thousandths of an ampere).

Review Exercises

1. What facts show that air is a mixture and not a compound?
2. What opposing factors cause the composition of air to be almost constant?
3. Explain what is meant by the relative humidity of the air. When is the humidity one hundred per cent?
4. Describe the conditions under which moisture is precipitated from the air.
5. What requirements should be met in providing adequate and efficient ventilation?
6. A sample of liquid air has a density of 0.91 and contains 24 per cent (by weight) of oxygen. What volume of oxygen under standard conditions can be produced from 10 liters of the liquid assuming that the oxygen obtained is pure and that its recovery from the liquid is complete?
7. A dry 80 ml. sample of oxygen and nitrogen was mixed with 50 ml. of hydrogen and the mixture exploded. After the condensation of the water vapor, the gas remaining had a volume of 100 ml. and contained hydrogen and nitrogen. (*a*) What percentage of the original sample was oxygen? (*b*) What percentage of the residue was hydrogen? (Assume constant conditions.)
8. Explain the meaning of the following statement: The relative humidity of the atmosphere is 80 per cent. Is the relative humidity of the atmosphere lower generally in the winter than in the summer? Explain.
9. Why is the lifting power of helium more than 92 per cent that of hydrogen, although the density of helium is approximately twice that of hydrogen?
10. What constituents of the atmosphere are likely to vary considerably from day to day in one location?
11. Why is the air in houses during winter weather likely to be drier than in summer?
12. Describe methods used in producing the inert gases and name some of their uses.
13. Why has the spectroscope been used so extensively in the investigations of the inert gases?
14. Describe an experiment by which you could prove that the atmosphere has weight.
15. Why does the pressure at one place on the earth's surface vary?
16. How is dust related to the precipitation of moisture from the air?
17. A sample of air contained a quantity of oxygen that occupied 10 liters at a certain

temperature and under a certain pressure What volume, measured at the same temperature and pressure, should the argon obtainable from the same sample of air occupy?

18 What weight and volume, under standard conditions, of carbon dioxide would have to be removed from the air to convert one ton of pure orthoclase (page 316) into the substances produced by weathering? What volume of air, approximately, contains this quantity of carbon dioxide?

19. The relative humidity of the air in a room is 30 per cent What is the partial pressure of the water vapor in the air, if the temperature is 30° C ? (See Table I, Appendix)

20 Compare the amounts of water vapor in air that is saturated with vapor at 20° C and at 0° C

References for Further Reading

Cavendish, H , *Experiments on Air*. Alembic Club Reprint, No 3 Edinburgh E and S Livingstone, 1784

Harrow, B , *Eminent Chemists of Our Time*, p. 44

Ramsay, Sir W R , *Gases of the Atmosphere* New York The Macmillan Company, 1915

Weeks, M E , *The Discovery of the Elements* Also see *J Chem Ed* , **9**, 1413 (1932)

Woodman, A G , and J F Norton, *Air, Water, and Food*

Air Conditioning *Ind and Eng Chem* , **31**, 134 (1939), *Chem and Met Eng* , **47**, 285 (1940)

Inert Gases *Ind and Eng Chem* , **16**, 1200 (1924), **18**, 203 (1926), **21**, 1156 (1929), **27**, 112 (1935), *J Chem Ed* , **3**, 45 (1926), **4**, 1376 (1927), **7**, 2408 (1930), **9**, 1413 (1932)

Origin and Composition of the Atmosphere *Scientific Monthly*, **24**, 214 (1927)

23

THE HALOGENS

Happy the man who, studying nature's laws,
Through known effects can trace the secret cause
DRYDEN

1. Introduction

The first *family* of elements that we shall study consists of four members — fluorine, chlorine, bromine, and iodine — which are located in group seven of the periodic table This family has been given the name *halogens*, which is derived from Greek words meaning "formers of sea salt" and refers to the occurrence of salts of chlorine, bromine, and iodine, and of at least traces of salts of fluorine in sea water The most familiar of these salts is sodium chloride, NaCl, the corresponding sodium salts of the other halogens are sodium fluoride (NaF), sodium bromide (NaBr), and sodium iodide (NaI) Salts of the elements with the metals, and their hydrogen compounds, are known as the *halides*

In discussing the properties of the halogens and their compounds, we shall emphasize family relationships This will make our study easier to follow, and at the same time will serve to show the value and meaning of the periodic classification of the elements

CHLORINE

2 History

Chlorine was probably first prepared in 1774 by Scheele, shortly after he had prepared oxygen Priestley had already prepared a gas which was called, at that time, marine or muriatic acid, because it was made from "sea salt" and was known to form the solution of a strong acid when it was dissolved in water. This acid is now called hydrogen chloride, or hydrochloric acid Lavoisier decided that "marine-acid gas," like all acids according to his idea of acids, contained oxygen Scheele treated this gas with pyrolusite, or "magnesia nigra," which is a natural form of manganese dioxide (MnO_2), and found that a rather heavy, greenish-yellow gas was produced We now know that the product of this reaction is chlorine, but Scheele did not recognize it as an element He called the new substance "dephlogisticated marine-acid air" Others found that the gas would dissolve in water and that oxygen was evolved from the solution. This behavior, together with the fact that it was produced by the action of an oxidizing agent, seemed to indicate that the substance was an oxide of the same "element" as marine-acid gas itself, but that it contained more oxygen than the latter It was called, therefore, "oxymuriatic or oxymarine acid" This view was inconsistent with Lavoisier's theory of acids, however, since the strength of an acid was supposed to increase with increasing oxygen content, while the green gas produced by Scheele was found to produce a weaker acid solution than the gas from which it was formed This inconsistency with theory led Davy to attempt to produce oxygen from "oxymarine acid," but his attempts resulted in failure Davy decided that the substance was an element, and he gave it the name *chlorine*, because of its green color

Davy's discovery also made necessary a change in the conception of acids It had already been

shown that "marine" acid can be prepared by the combination of hydrogen and chlorine. Hence, when Davy showed that chlorine is an element and contains no oxygen, it became apparent that here was one acid, at least, in which oxygen was not present. From this time on, the element common to all acids was recognized as hydrogen instead of oxygen.

3 Occurrence

Because of its pronounced activity as a non-metal and its consequent tendency to combine with metals, chlorine is never found naturally in the free state. In the combined state, however, it is one of the moderately abundant elements of the earth's crust. Its most abundant, natural compounds are the chlorides of certain metals. Of these, sodium chloride is by far the most abundant. This compound is found in sea water, which contains about 2.5 per cent of sodium chloride, in brines from salt wells, and as a mineral deposit in the earth. Rock salt is a mineral form of sodium chloride and is sometimes called "halite." Natural deposits of potassium, calcium, and magnesium chlorides are also found, usually in association with sodium chloride and such other substances as calcium sulfate and magnesium sulfate. Some of these deposits have been formed by the evaporation of sea water in arms which have been separated from the main body of the sea by geological changes in which the land was elevated. Others have been formed by the evaporation of water from lakes which have no outlets. The latter process is now going on in the Great Salt Lake and in the Dead Sea, in both of which the water contains more than 20 per cent of sodium chloride. In time, deposits formed by the evaporation of sea water may be covered by layers of sediment; several extensive deposits of this kind are known to lie below the earth's surface in many different countries. The deposits in the Stassfurt region of Germany and in Alsace-Lorraine have been mined for many years. Their value depends not upon their sodium chloride content, but upon the potassium salts they contain. These salts, commonly called potash, are used as fertilizer.

Most of the chlorides found in nature are soluble, and therefore have collected in the waters of the sea. One insoluble chloride, that of silver (AgCl), is found naturally. It is called *horn silver* and is one of the ores from which silver is obtained.

Hydrogen chloride is found naturally in the gastric juice, where as a solution of hydrochloric acid it aids in the digestion of certain kinds of foods. This acid is produced in the body in some manner from the salt contained in or added to different kinds of foods. Some animals, notably dogs, produce a larger percentage of hydrochloric acid in their gastric juice than man. In man, the normal percentage is about 0.3. Sodium chloride is also present in the blood and in various other fluids of the body.

PREPARATION OF CHLORINE BY THE OXIDATION OF HYDROGEN CHLORIDE

4 The Deacon Process

Hydrogen chloride and oxygen react very slowly at ordinary temperatures to produce chlorine and water.

$$4\ HCl + O_2 \rightleftharpoons 2\ Cl_2 + 2\ H_2O$$

The Deacon process for producing chlorine is based upon this reaction. At one time, this process was used very extensively, but it has now been displaced, as a commercial source of chlorine, by other processes which operate at lower cost, and which also produce other substances, some of which are more valuable than the chlorine itself. In the Deacon process a mixture of hydrogen chloride and air is drawn through a chamber containing lumps of pumice that are impregnated with a solution of some copper salt, usually copper sulfate or chloride, which acts as the catalyst. The temperature at which the reaction is carried out is about 350°–400° C. In the presence of an excess of air, about 80 per cent of the hydrogen chloride is converted into water and chlorine.

5 The Oxidation of Hydrogen Chloride by Manganese Dioxide

Chlorine is also produced by the action of many oxidizing agents upon hydrogen chloride. In preparing the element in the laboratory, pyrolusite (MnO_2) is often used. This, it will be remembered, was the reaction used by Scheele in preparing what he called "dephlogisticated marine-acid air." The manganese dioxide is placed in a flask and concentrated hydrochloric acid is added through a thistle tube or "dropping" funnel. Chlorine is evolved more rapidly if the mixture is warmed slightly. The gas is usually collected by being allowed to displace the air in an upright bottle or cylinder; it does this readily, because it is heavier than air. The reaction by which chlorine is produced is

$$MnO_2 + 4\,(H^+ + Cl^-) \longrightarrow (Mn^{++} + 2\,Cl^-) + Cl_2 + 2\,H_2O.$$

Sometimes chlorine is prepared by adding concentrated sulfuric acid to a mixture of manganese dioxide and solid sodium chloride. The reaction is the same as that between manganese dioxide and hydrogen chloride, except that sulfuric acid first acts upon the salt to liberate hydrogen chloride. (Since little or no water is present, ions are not shown in the equation.) The complete equation, omitting the intermediate steps, may be written as follows:

$$2\,NaCl + 2\,H_2SO_4 + MnO_2 \longrightarrow Cl_2 + Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O$$

6 The Use of Other Oxidizing Agents

Other oxidizing agents may be used in place of manganese dioxide to liberate chlorine from hydrogen chloride or other chlorides. Potassium permanganate ($KMnO_4$) is sometimes used to prepare small samples of chlorine; hydrochloric acid is added to a *solution* of this compound, and the mixture is warmed to expel the chlorine. (Concentrated acids, especially sulfuric acid, and solid potassium permanganate liberate permanganic acid, which decomposes explosively; such mixtures must, therefore, *always* be avoided.) The reaction is shown by the following equation:

$$2\,(K^+ + MnO_4^-) + 16\,(H^+ + Cl^-) \longrightarrow 2(K^+ + Cl^-) + 2(Mn^{++} + 2\,Cl^-) + 8\,H_2O + 5\,Cl_2$$

It will be noted that the valence number of manganese in this reaction is reduced from +7 to +2.

Potassium dichromate ($K_2Cr_2O_7$), lead dioxide (PbO_2), potassium chlorate ($KClO_3$), and nitric acid (HNO_3) may also be used to oxidize hydrogen chloride. The equations for the reactions are:

$$(2\,K^+ + Cr_2O_7^{=}) + 14(H^+ + Cl^-) \longrightarrow 2(K^+ + Cl^-) + 2(Cr^{+++} + 3\,Cl^-) + 3\,Cl_2 + 7\,H_2O$$

$$PbO_2 + 4(H^+ + Cl^-) \longrightarrow PbCl_2 \downarrow + Cl_2 + 2\,H_2O$$

$$(K^+ + ClO_3^-) + 6(H^+ + Cl^-) \longrightarrow (K^+ + Cl^-) + 3\,Cl_2 + 3\,H_2O$$

$$2(H^+ + NO_3^-) + 6(H^+ + Cl^-) \longrightarrow 2\,NO + 3\,Cl_2 + 4\,H_2O$$

(Other reactions may occur.)

Chlorine is also produced by adding an acid to bleaching powder, $CaOCl_2$:

$$CaOCl_2 + (2\,H^+ + SO_4^{=}) \longrightarrow CaSO_4 \downarrow + H_2O + Cl_2$$

PRODUCTION OF CHLORINE BY ELECTROLYSIS

Chlorine is usually produced, for commercial purposes, by the electrolysis of an aqueous solution of sodium chloride.

7 The Cell and the Ions

The chemical changes that occur when a solution of sodium chloride is electrolyzed are explained with the help of Figure 166. The electrodes — positive *anode* and negative *cathode* — are connected to the two opposing terminals of a battery or a generator of direct current. The battery or generator produces a difference of electrical potential between the two electrodes by increasing the number of electrons on the cathode and decreasing the number on the anode (page 110). The sodium chloride, in

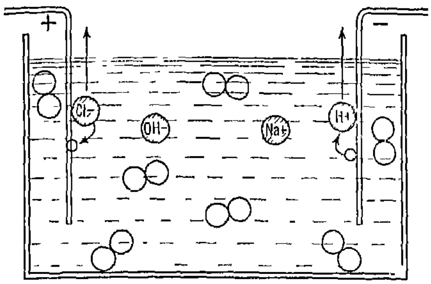


Figure 166 The Electrolysis of a Solution of Sodium Chloride

the solution of the cell, is composed of sodium and chloride ions. The properties of water indicate that it, too, contains a small number of hydrogen ions [1] and hydroxyl ions.

An aqueous solution of sodium chloride contains, therefore, molecules of water and ions of sodium, chloride, hydrogen, and hydroxyl. Under the influence of the difference of potential (voltage) existing between the anode and the cathode, the positively charged ions of sodium and hydrogen migrate, or move, toward the cathode, the negatively charged chloride and hydroxyl ions migrate toward the anode.

8 *Reactions at the Cathode*

Upon reaching the cathode, the positively charged sodium and hydrogen ions *may* be converted into neutral atoms. This means that an electron is transferred from the cathode to each sodium or hydrogen ion, thus restoring the number of electrons required for the electrical neutrality of the atom. Now the atoms of different metals and hydrogen show different degrees of activity in losing electrons and becoming positive ions. Sodium is more active than hydrogen, its atoms are more readily converted into positive ions than those of hydrogen. If we look at the matter from the other direction — starting with ions instead of atoms — the positive ions of the more active metallic elements show less tendency to acquire electrons from the cathode than the ions of the less active elements, sodium ions are converted into neutral atoms less readily than hydrogen ions. Certain voltages are required for each of these changes, and the required voltage is greater for the discharge of sodium ions than for hydrogen. This means that if the sodium ion removes an electron from the cathode, thus becoming a neutral atom, there must be a greater concentration of electrons on the cathode than is required before the hydrogen ion can remove an electron. In other words, the electrons on the cathode must be more "crowded" before the sodium ion with its relatively weak attraction for electrons can pull one away.

Hydrogen, therefore, is liberated at the cathode when the voltage is not sufficient to liberate sodium. Furthermore, if metallic sodium were liberated, it would react immediately with water to form sodium hydroxide and hydrogen. In any event, hydrogen is discharged and sodium ions remain in the solution. As hydrogen ions are discharged and removed from the solution, more molecules of water form ions. These changes lead to a greater and greater concentration of hydroxyl ions in the vicinity of the cathode. These ions and those of sodium, which remain undischarged, give a solution of sodium hydroxide. If this solution is removed from the cell and evaporated to dryness, solid sodium hydroxide is produced. This process is one of the important commercial methods by which this substance is made.

9 *Reactions at the Anode*

Chloride and hydroxyl ions migrate toward the anode, where the chloride ions are discharged by the transfer of an electron from each ion to the anode. This transfer leaves the chlorine atom with its normal number of seven electrons in the valence

[1] We shall speak of these as simple hydrogen ions, H^+, although as previously explained they are actually hydrated hydrogen ions, such as H_3O^+. See page 155. These ions are probably produced by a reaction involving two molecules of water

$$HOH + HOH \longrightarrow H_3O^+ + OH^-$$

level, and two atoms then combine with each to form the molecule, Cl_2. Since chlorine is not very soluble in the solution, most of it escapes. The hydroxyl ion is not discharged at the anode at the voltage required to discharge the chloride ion; it is more difficult (requires a higher voltage) to remove the extra electron, which is responsible for the negative charge, from the hydroxyl ion than it is to remove this electron from the chloride ion.

10 A Commercial Type of Cell for the Production of Chlorine

The chlorine, which is discharged in the vicinity of the anode, dissolves to some extent and reacts readily with the sodium hydroxide which is present in the solution to form sodium hypochlorite (NaClO) and salt.

$$2\,(Na^+ + OH^-) + Cl_2 \longrightarrow (Na^+ + ClO^-) + (Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

This reaction interferes with the production of both chlorine and sodium hydroxide and must be prevented, as far as is possible, by providing conditions which will keep the two substances separated. This is usually accomplished by separating the anode and cathode compartments of the electrolytic cell by a porous diaphragm or partition. This partition must permit the migration of the ions. Difficulty is encountered in finding a diaphragm which will effectively separate the chlorine and sodium hydroxide without offering too great a resistance to the migration of ions through the solution. The construction of a cell in which such a diaphragm is used is shown in Figure 167. Cells of this and similar design are used commercially in the production of chlorine and sodium hydroxide.

The Nelson cell consists of inner and outer compartments (Figure 167). The anode is made of graphite and is suspended from its support in the roof of the slate box in the inner compartment. The U-shaped steel plate which forms the walls of the inner compartment acts as the cathode. This is perforated and is covered on the inside with an asbestos diaphragm. A solution of sodium chloride (brine) is fed into the space inside the cathode shell. During electrolysis, chlorine is liberated at the anode and escapes through the outlet tube in the slate box. (The

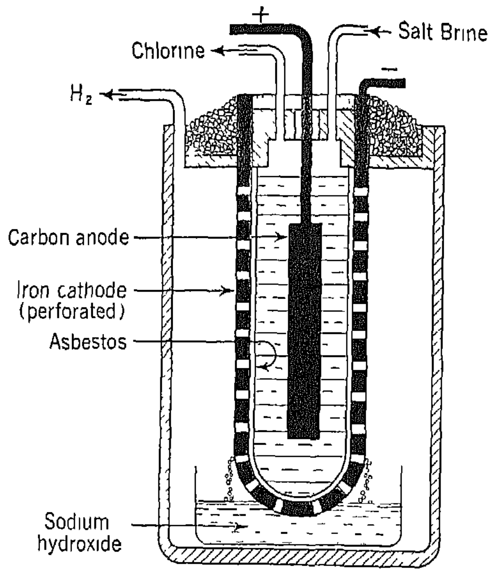
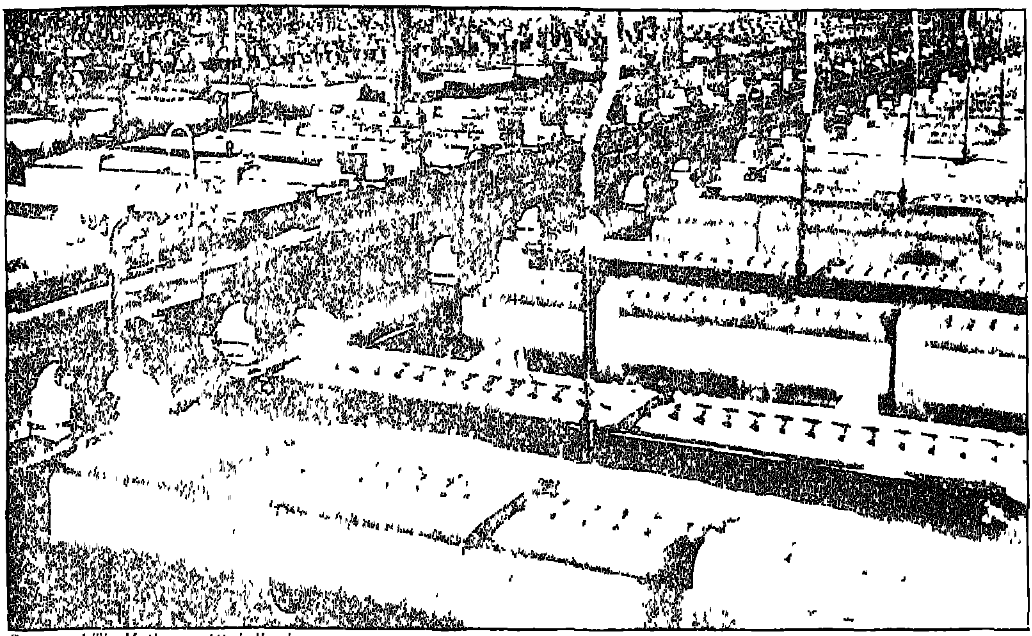


Figure 167 Diagram Showing the Cross-Section of the Nelson Electrolytic Cell

anode is made of graphite, and the box of slate, because chlorine does not attack these materials.) The sodium chloride solution seeps through the asbestos lining of the cathode and comes into contact with the perforated steel plate. Here, hydrogen is discharged and escapes from the outer compartment through an outlet tube in the top of the tank. Some sodium hydroxide is also produced in the solution which has passed through the diaphragm. This passes through the perforations in the cathode and flows down the walls of the inner compartment. The solution, which contains both sodium hydroxide and sodium chloride, collects in the receiver. This solution contains from 10 to 12 per cent of sodium hydroxide, which is separated from the salt by evaporation. The latter is less soluble than the former, and consequently is removed to a greater extent as crystals when the solution is partially evaporated.

A large cell of the type described above may consist of a long cathode vessel in which 10 to 14 graphite anodes are placed, with an asbestos lining between the anodes and the wall of the vessel. In some cells the anodes are arranged in a circle around the wall of a cylindrical vessel. Several such cells are arranged in rows or batteries (Figure 168). Each cell of the battery feeds hydrogen and chlorine into a main pipe line through which they are led to compressors where



Courtesy of The Mathieson Alkali Works

Figure 168 Batteries of Cells Used to Produce Sodium Hydroxide, Chlorine, and Hydrogen by the Electrolysis of an Aqueous Solution of Sodium Chloride

they are stored under very high pressure in steel cylinders. Chlorine may be compressed and shipped in steel tank cars.

Chlorine is also produced by the electrolysis of fused sodium chloride, a process primarily used to produce metallic sodium.

PROPERTIES AND USES OF CHLORINE

11. Physical Properties of Chlorine

Chlorine is a gas under all ordinary conditions of temperature and pressure. It has a slightly greenish-yellow color, and a sharp, disagreeable, and irritating odor. Chlorine is only slightly soluble in water; under a pressure of one atmosphere and at a temperature of 0°, it dissolves to the extent of 1.46 g of chlorine in 100 g of water. The solution is often called "chlorine water" and possesses the color and odor of the gaseous state of the element. Chlorine gradually disappears from the solution because it escapes into the air and because it reacts with water (page 334).

From its solution, chlorine may be obtained at a temperature near 0°, as the hydrate, $Cl_2 \cdot 8H_2O$. As this hydrate has a very high vapor pressure, it decomposes very readily. In 1823, Faraday liquefied chlorine for the first time by making use of this property of the hydrate. Some of the crystals of the hydrate were placed in one end of a sealed V tube (Figure 169), and the tube was cooled in a salt and ice bath. The outside arm of the tube containing the hydrate was warmed slightly, and the chlorine that was liberated produced sufficient pressure to liquefy itself in the cold end of the tube.

When cooled to a temperature of −34.6° C., at one atmosphere of pressure, the gas changes to a greenish-yellow liquid, which freezes at −101.6°. The critical temperature

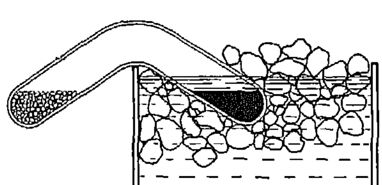


Figure 169 The Method by Which Faraday Liquefied Chlorine

of chlorine is 144° and the critical pressure is 76.1 atmospheres. Since the weight of 22.4 standard liters of chlorine is 70.92 g., the molecular formula is Cl_2. Its density is almost two and one-half times (exactly 2.49) that of air. The structure of an atom of chlorine is shown on page 51. The molecule consists of two atoms which share a pair of electrons.

Cl . Cl .

Small concentrations of chlorine in inhaled air are thought to have some value in the treatment and prevention of colds, influenza, and like disorders. In concentrations of about 0.00002 g. per liter, or greater, it produces inflammation and congestion of the lungs and other parts of the respiratory system. These are the same conditions with which we are familiar in cases of very severe colds. Inhaling chlorine in large quantities is often fatal. Chlorine was used as the first poisonous gas during World War I.

12. General Chemical Properties

Chlorine is a typical non-metal. As such it resembles oxygen in some respects, but differs in showing more pronounced activity in its reactions with the metallic elements. Oxygen, on the other hand, displays a somewhat greater tendency to react with the non-metals. The most characteristic chemical activity of chlorine is its tendency to acquire a single electron per atom, thus forming the chloride ion, Cl^-. As this ion, chlorine is found in all the chlorides of the metals. It also forms covalent linkages with several kinds of atoms. In these compounds it shares one, two, three, and four pairs of electrons. Typical covalent compounds of chlorine are carbon tetrachloride,

Cl
Cl C Cl
Cl

and the oxygen acids, hypochlorous, chlorous, chloric, and perchloric (page 160);

. Cl O H
(hypochlorous acid)

H O
: Cl . O .
: O
(chloric acid)

Cl O
H O .
(chlorous acid)

O
H O Cl O
O
(perchloric acid)

Chlorine combines directly, and often very vigorously, with most of the elements. It forms no compounds with fluorine, and although it does not combine directly with oxygen and nitrogen, very unstable compounds with these elements can be prepared by indirect methods. Three oxides of chlorine are known: the monoxide, Cl_2O, the dioxide, ClO_2, and the heptoxide, Cl_2O_7.

13. Reactions of Chlorine with Metals

Chlorine oxidizes all metals, and the reactions are more vigorous than with oxygen. The reaction of chlorine with gold and platinum is slow, but a thin foil of copper (if warm), or finely divided antimony (even when cold), oxidizes so rapidly that combustion results. The more active metals react very vigorously in an atmosphere of chlorine. In all these reactions, chlorides of the metals are formed.

$$2\,Au + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2\,AuCl_3$$
$$Cu + Cl_2 \longrightarrow CuCl_2$$
$$2\,Sb + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2\,SbCl_3$$
$$2\,Na + Cl_2 \longrightarrow 2\,NaCl$$

Absolutely dry chlorine does not seem to attack metals, at least, the reaction is extremely slow. Dry liquid chlorine is now shipped in tank cars in large lots or in steel cylinders in smaller quantities. The dry liquid does not corrode iron, but if moisture is present, oxidation proceeds rapidly and converts the iron into ferric chloride. The effect of moisture can be shown readily by placing a thin foil of aluminum in very carefully dried chlorine, noting the absence of a reaction, and then adding one drop of water.

14 Reaction of Chlorine with Non-Metallic Elements

Chlorine reacts with almost all of the non-metals Carbon, nitrogen, oxygen, and fluorine are exceptions, although chlorides of the first three of these are known and can be prepared by methods other than direct combination Phosphorus burns in an atmosphere of chlorine, forming phosphorus trichloride (PCl_3) or, in an excess of chlorine, phosphorus pentachloride (PCl_5) Chlorine reacts directly with fused sulfur to form sulfur monochloride (S_2Cl_2)

15. Reaction of Chlorine and Hydrogen

The reaction between hydrogen and chlorine is exothermic

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\ HCl + 44{,}000 \text{ calories}$$

We should therefore expect these two elements to combine very readily and the product to be very stable In the dark, however, the speed of the reaction is scarcely detectable In ordinary light, the reaction takes place slowly But if the mixture is exposed to direct sunlight, to ultraviolet light, or to the light produced by burning magnesium, the reaction occurs explosively The violence of the reaction can be demonstrated by placing a flask containing a mixture of the two gases in a box made of fine wire screen and bringing a piece of burning magnesium ribbon near the container A jet of hydrogen which is burning in the air continues to burn when introduced into an atmosphere of chlorine Light and heat are evolved, and the reaction resembles, in every way, the reaction that occurs when hydrogen burns in oxygen, except that hydrogen chloride instead of water is produced

16 Reaction of Chlorine with Compounds Containing Hydrogen

Since chlorine combines very readily with free hydrogen, we should expect it also to react with compounds containing hydrogen Natural gas, which is composed largely of methane (CH_4), continues to burn when a lighted jet of the gas is introduced into a cylinder filled with chlorine Hydrogen chloride and free carbon are produced

$$CH_4 + 2\ Cl_2 \longrightarrow C + 4\ HCl$$

A strip of filter paper which has been wet with turpentine ignites spontaneously when lowered into a cylinder filled with chlorine The reaction is similar to the reaction between methane and chlorine.

$$C_{10}H_{16} + 8\ Cl_2 \longrightarrow 16\ HCl + 10\ C$$

The black smoke produced in this reaction consists of particles of carbon (soot) Because of similar reactions, a lighted candle lowered into a vessel filled with chlorine continues to burn, producing a very smoky flame and a cloud of soot

In bright sunlight a mixture of methane and chlorine reacts more slowly, and the reaction occurs in steps in which chlorine both combines with and replaces hydrogen

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{(methyl chloride)}}{CH_3Cl} + HCl$$

$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{(methylene chloride)}}{CH_2Cl_2} + HCl$$

$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{(chloroform)}}{CHCl_3} + HCl$$

$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{(carbon tetrachloride)}}{CCl_4} + HCl$$

17 Reactions of Chlorine with Other Compounds

Chlorine displaces some of the non-metals from their compounds, and in doing so shows itself to be a more active non-metallic element than those which it displaces. The more common non-metals displaced by chlorine are bromine, iodine, and sulfur Typical reactions of this kind are illustrated by the following reactions

$$2\ (Na^+ + Br^-) + Cl_2 \longrightarrow 2\ (Na^+ + Cl^-) + Br_2$$

$$2\ (Na^+ + I^-) + Cl_2 \longrightarrow 2\ (Na^+ + Cl^-) + I_2$$

$$H_2S + Cl_2 \longrightarrow 2\ (H^+ + Cl^-) + S$$

These reactions involve the oxidation of the bromide, iodide, and sulfide by chlorine, the change involves only the transfer of electrons from the atom (or ions) of bromine, iodine, and sulfur to chlorine

With certain compounds, chlorine combines directly to form what are sometimes called *addition compounds* With carbon monoxide it forms phosgene, $COCl_2$, one of the widely used poisonous gases of World War I The reaction by which phosgene is produced takes place when a mixture of chlorine and carbon monoxide is passed over charcoal at 100° When ice-cold water is saturated with chlorine, yellowish-green crystals of the hydrate, $Cl_2 \cdot 8\,H_2O$, are formed (page 331) Chlorine also reacts with compounds containing chlorine in much the same manner that oxygen reacts with certain oxides Thus, cuprous oxide, Cu_2O, is oxidized by oxygen to cupric oxide, CuO Similarly, cuprous chloride, CuCl, is oxidized by chlorine to cupric chloride, $CuCl_2$

$$2\,CuCl + Cl_2 \longrightarrow 2\,CuCl_2$$

By similar reactions stannous chloride is converted to stannic chloride, $SnCl_4$, mercurous chloride, HgCl, to mercuric chloride, $HgCl_2$, ferrous chloride, $FeCl_2$, to ferric chloride, $FeCl_3$, and so on In these reactions, chlorine plays its most characteristic rôle, that of a vigorous oxidizing agent

18 Action of Chlorine upon Water and Bases

Chlorine which is dissolved in water slowly reacts with its solvent

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows (H^+ + Cl^-) + HClO$$

This equation may be written, also, in a manner which shows the changes in the valence electrons of the different atoms

$$Cl\;Cl + H\;O\;H \rightleftarrows H\;\underset{\cdot}{Cl} + \underset{\cdot}{Cl}\;O\;H$$

In solution, of course, the hydrochloric acid, and also the hypochlorous acid to a smaller extent, exist as ions

$$H^+ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^- \text{ and } H^+\left[:\dot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\;\dot{\underset{\cdot}{O}}\cdot\right]^-$$

The hydrogen ion produced by these acids in the presence of water is actually the hydrated hydrogen ion, or hydronium ion, H_3O^+ For convenience, we shall think of it here and in the discussions that follow as the simple ion, H^+ The acids produce ions when they react with water (page 155).

$$HCl + HOH \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$
$$HClO + HOH \longrightarrow H_3O^+ + ClO^-$$

Hypochlorous acid does not react to the same extent as hydrochloric acid and does not, therefore, produce as many ions

If freshly prepared "chlorine water" is used in a reaction in which chlorine itself is consumed, the reaction, which is reversible, runs almost completely to an end toward the left But the hypochlorous acid (HClO), produced by the reaction toward the right, is unstable, especially in the light

$$2\,HClO \longrightarrow 2\,(H^+ + Cl^-) + O_2$$

As this acid decomposes, the reaction toward the right is completed and the chlorine disappears, hence, a solution which has stood for some time, especially if it has been exposed to the light, contains nothing but hydrochloric acid and perhaps some dissolved oxygen The reaction may also occur toward the right in a freshly prepared solution of chlorine in water, if a substance readily oxidized by oxygen is present, the hypochlorous acid acts directly as the oxidizing agent, and chlorine acts only indirectly This reaction is of importance in the use of chlorine for bleaching purposes, the direct bleaching agent is the oxygen which is liberated in the atomic form by hypochlorous acid It is evident that chlorine itself does not bleach since water is necessary for the desired effects

If a base is added, the reaction also goes to an end toward the right, since the two acids are neutralized Thus, sodium hydroxide, when added to a solution of chlorine, forms sodium chloride and sodium

hypochlorite (NaClO) The complete equation for the reaction in the presence of sodium hydroxide is

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow (H^+ + Cl^-) + HClO$$
$$(H^+ + Cl^-) + HClO + 2\,(Na^+ + OH^-) \longrightarrow (Na^+ + Cl^-) + (Na^+ + ClO^-) + 2\,H_2O$$

If the solution is heated, sodium chlorate ($NaClO_3$) is obtained instead of the hypochlorite.

19. Tests for Chlorine

Free chlorine can be detected by employing the reaction in which it displaces iodine from an iodide A strip of filter paper is moistened with a solution of sodium or potassium iodide which contains a suspension of starch (iodostarch paper) When this paper is brought into contact with free chlorine, iodine is liberated and produces a dark blue coloration of the starch Since iodine is also liberated by other substances, including bromine and ozone, this is not a specific test for chlorine Other substances which produce the same effect must be eliminated, or shown to be absent, before this reaction is used to detect chlorine

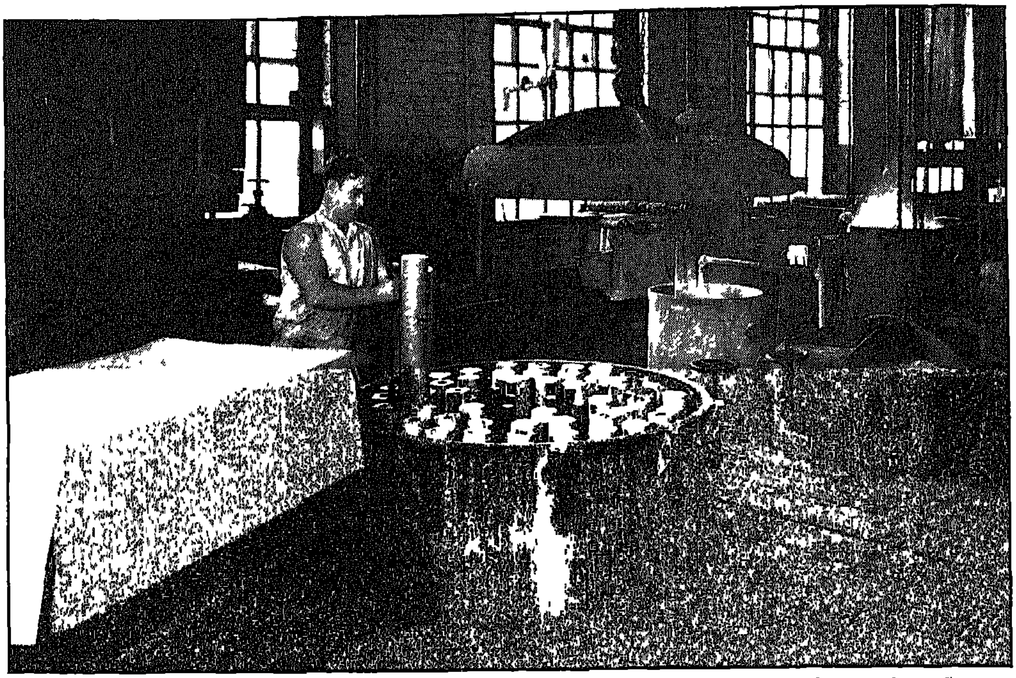
Combined chlorine, if it is present in solution as a chloride of a metal or as hydrochloric acid, is detected by adding a solution of silver nitrate The chloride ion is precipitated as silver chloride, AgCl, which forms a white, curd-like precipitate This substance darkens upon exposure to the light due to decomposition, which liberates free silver Concentrated nitric acid is added in making this test to dissolve other salts of silver Here again, however, certain other ions which form silver salts that are not soluble in nitric acid must be absent, or if present must be removed, before this test can be relied upon The test may be confirmed by adding ammonium hydroxide to the precipitate Silver chloride dissolves If the mixture is then filtered, the addition of nitric acid to the filtrate causes silver chloride to form once more

20 Uses of Chlorine

(*a*) The use of chlorine which consumes the largest quantities of the element is *bleaching* It is used as a bleaching agent in the textile industry and in the preparation of materials, such as wood pulp, from which paper is made Certain textiles, such as wool and silk, which are made from animal fibers, cannot be bleached by chlorine because they are attacked too easily and are seriously damaged Cotton cloth is not attacked so readily, but even this variety of fabric must be washed thoroughly to remove the excess of chlorine and hypochlorous acid As a washing fluid, a solution of sodium thiosulfate, which converts the chlorine and hypochlorite into sodium chloride, is used instead of pure water. As already explained (page 334), the bleaching action of chlorine is due directly to oxidation by hypochlorous acid Water is therefore necessary in the process Bleaching is a process in which the colored compounds found in natural fibers, as well as most synthetic coloring substances (dyes), are converted by the oxygen which hypochlorous acid liberates into colorless compounds Instead of free chlorine, bleaching powder, $CaOCl_2$, and substances containing the hypochlorite ion, ClO^-, e g , sodium hypochlorite, NaClO, are generally used as bleaching agents

(*b*) Chlorine is used to purify water for drinking purposes and for use in swimming pools Liquid chlorine in steel cylinders is supplied for this purpose All dangerous microorganisms can be destroyed by as little as 0 3 to 1 5 parts of chlorine in 1,000,000 parts of water, although an excess, which may be removed later, is sometimes added (page 334) The part that has been played by chlorine in overcoming epidemics of diseases, such as typhoid and dysentery, is one of the most noteworthy contributions of modern sanitation to man's well-being

(*c*) Chlorine is used in the preparation of germicidal solutions which contain, usually, sodium hypochlorite One of the best known of these — Dakin's solution — is made by treating a solution of sodium carbonate (Na_2CO_3) with chlorine The product is a solution containing sodium hypochlorite



Courtesy of Philadelphia Quartz Company

Figure 170. Bleaching Room
Showing the large kiers or vats in which materials are bleached

and sodium chloride This antiseptic was used extensively during World War I in the treatment of wounds By preventing infection, it undoubtedly saved many lives A solution containing the same substances is sold as a household antiseptic under different trade names It is one of the more effective antiseptics

(*d*) Chlorine is used in the manufacture of many dyes, drugs, explosives, disinfectants, and the chlorides of sulfur, arsenic, aluminum, tin, antimony, carbon, silicon, and phosphorus

(*e*) Gold may be extracted from its ores by causing chlorine to react with the metal to form auric chloride, $AuCl_3$ Tin may be recovered from "tin" cans by treating them with chlorine, which converts the coating of tin on the surface of the iron sheet into stannic chloride, $SnCl_4$

(*f*) Chlorine is used in the manufacture of bleaching powder, $CaOCl_2$ This product formerly had wide usage in the purification of water, a use for which liquid chlorine is employed today

(*g*) Chlorine was used as the first poisonous gas during World War I It was distributed in tanks along the front line trenches, and was released when the direction in which the wind was blowing was favorable for carrying the dense clouds of the gas in the enemy's direction It was later placed in shells by means of which the gas was scattered within enemy territory Before the end of the war, gases which were more poisonous largely replaced chlorine For the most part these were liquid chlorine compounds, which volatilized readily when shells containing them burst Two of the most extensively used poisonous substances were phosgene, $COCl_2$, and mustard gas, $(C_2H_4)_2Cl_2S$, which is called in chemistry dichlorodiethyl sulfide "Tear" and "sneeze" gases also often contain chlorine Chloropicrin, CCl_3NO_2, is a "tear gas," and diphenylchloroarsine, $(C_6H_5)_2AsCl$, is a "sneeze gas"

BROMINE

21 History

The credit for the discovery of bromine is usually given to Balard, who first recognized the substance as an element in 1826, although Liebig is said to have first produced the free element sometime prior to that date Liebig believed, however, that the substance he produced was a compound of chlorine and iodine The liquid remaining when salt is recovered by crystallization from sea water, or from salt brines, contains bromide, iodide, and several metallic ions Balard and Liebig produced bromine by treating this "mother liquor" with chlorine and also by treating the residue from the evaporation of this liquor with manganese dioxide and concentrated sulfuric acid. Iodine was also liberated in both of these processes Balard observed that two different substances were produced and successfully separated them by distilling the bromine from the mixture He showed that the product was a new element for which the name bromine, meaning *stench*, was suggested The element was prepared by others, but they, like Liebig, mistakenly called it a chloride of iodine

22. Occurrence

Bromine is not found naturally in the free state It occurs usually as sodium, potassium, or magnesium bromide, along with sodium chloride in salt deposits, such as the famous Stassfurt beds, in sea water, in the brines from salt wells, and in the waters of the Dead Sea and the Great Salt Lake When sea water, or a more concentrated solution of sodium chloride from salt wells, is evaporated, the chlorides are less soluble and are therefore deposited first The bromides tend to collect in the "mother liquor," from which bromine is removed by methods similar to those used by Balard in discovering the element

23 Laboratory Production

The methods used to produce chlorine by the oxidation of its compounds can also be used to produce bromine For example, bromine is liberated by the action of manganese dioxide and sulfuric acid upon solid sodium bromide

$$2\,NaBr + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\,HBr$$
$$4\,HBr + MnO_2 \longrightarrow MnBr_2 + Br_2 + 2\,H_2O$$

Even concentrated sulfuric acid, itself, oxidizes the bromine in hydrogen bromide

$$H_2SO_4 + 2\,HBr \longrightarrow Br_2 + H_2O + H_2SO_3$$

The sulfurous acid is unstable and decomposes in a manner similar to carbonic acid (page 301)

$$H_2SO_3 \longrightarrow H_2O + SO_2$$

Bromine is also liberated from bromides by the action of chlorine as an oxidizing agent

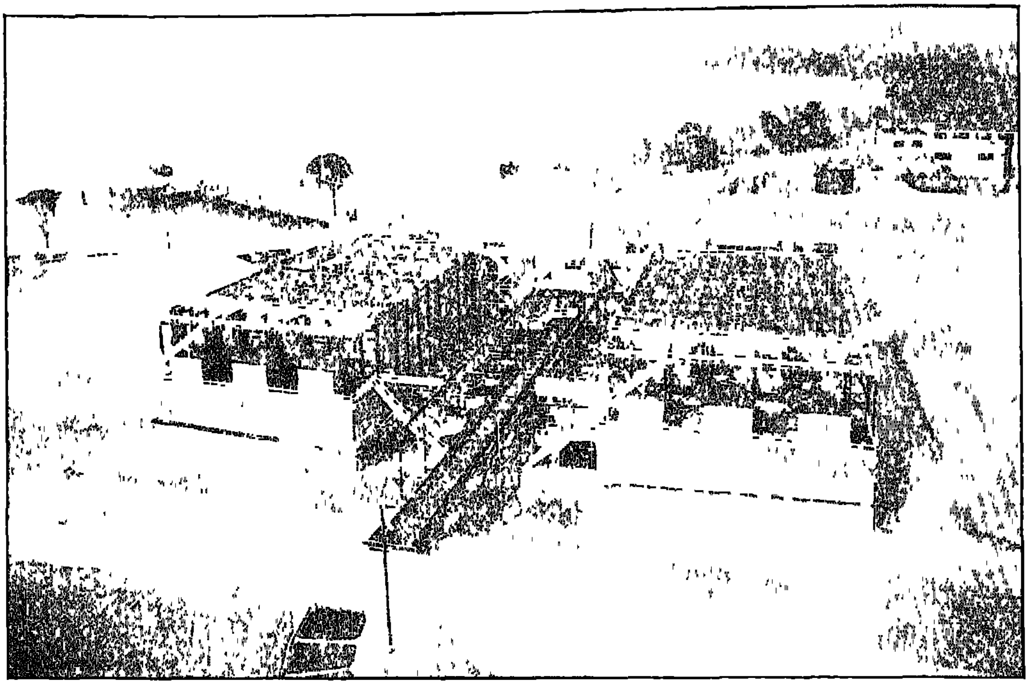
$$2\,(Na^+ + Br^-) + Cl_2 \longrightarrow 2\,(Na^+ + Cl^-) + Br_2$$

The bromine produced by any of these reactions is purified by distillation Since it is liquid under ordinary conditions, bromine can be collected in a receiver that is cooled by immersion in cold water

24 The Production of Bromine for Commercial Uses

Until about 1934, most of the bromine produced in this country was recovered from brines pumped from salt wells in Michigan and a few places in the Ohio Valley In recent years, sea water has become an important source of supply The concentration of bromide ion in the water of the oceans is very small — about 67 parts per million — but the total quantity in the water of all the oceans can be measured in billions of tons

The location of a plant for the extraction of bromine from sea water is very important Preferably, it should be located on an arm of land that extends for some distance into the ocean,



Courtesy of The Dow Chemical Company

Figure 171 Bromine Extraction Plant
This plant is located near Wilmington, North Carolina Bromine is extracted from sea water The flume through which sea water passes into the plant is shown in the foreground

so that ocean water can be withdrawn for use on one side and the water, after use, can be discharged on the other In this manner, the water to be used is not allowed to mix with water from which the bromine has been removed The plant should not be located near the mouth of a river, the water from which dilutes the water of the ocean Transportation facilities and the materials necessary for the operation of the plant — salt from which to make chlorine, for example — should be readily available The climate should be warm during most of the year, because the water must be warmer than it is as it comes from the ocean for the maximum efficiency of the process, the sun's heat provides an inexpensive method of raising the temperature of the water after it has been pumped from the sea into shallow basins

A desirable location was found at Wilmington, North Carolina, and there, in 1934, the first plant for the extraction of bromine from the sea was built Water is pumped from the ocean on the north side of a peninsula, and after the bromine has been extracted, the waste water is discharged into a river that carries it to the sea at a point far removed from the plant The water is first pumped into ponds, where it is heated by the sun until its temperature has risen several degrees

When ready to be treated for the extraction of bromine, the water is acidified slightly with sulfuric acid, the bromine is then liberated in a tower into which the water is sprayed and through which chlorine is passed The bromine is removed from the water that collects at the base of the tower by air into which the bromine vaporizes (page 205) The air with its load of bromine vapor is then passed into a second tower, where it comes into contact with a solution of sodium carbonate that flows from the top of the tower over tile or stone Here the bromine reacts to form bromide and bromate ions

$$3\,Br_2 + 3\,(2\,Na^+ + CO_3^{=}) \longrightarrow 5\,(Na^+ + Br^-) + (Na^+ + BrO_3^-) + 3\,CO_2$$

The mixture of sodium bromide and sodium

bromate is then treated with sulfuric acid, and bromine is liberated

$$5\,(Na^+ + Br^-) + (Na^+ + BrO_3^-) + 3\,(2\,H^+ + SO_4^{=}) \longrightarrow 3\,(2\,Na^+ + SO_4^{=}) + 3\,Br_2 + 3\,H_2O$$

This reaction may also be written in the following form, which shows only the ions actually involved

$$5\,Br^- + BrO_3^- + 6\,H^+ \longrightarrow 3\,Br_2 + 3\,H_2O$$

The plant at Wilmington has a capacity production of about 25 tons of bromine per day The extraction from Michigan brines is based upon the same reactions

25. Physical Properties

Under ordinary conditions bromine is a dark reddish-brown liquid, which evolves a dense brown vapor Its boiling point is 59° C, as compared with −34 5° for chlorine Its freezing point is −7 3° as compared with −102° for chlorine Its density at 0° (weight of 1 ml) is about 3 12 Its solubility in water at 0° and 760 mm is about 4 22 g. per 100 g of water It is therefore considerably more soluble than chlorine under the same conditions The aqueous solution is called "bromine water" Bromine dissolves much more readily in certain organic liquids than it does in water Carbon disulfide, carbon tetrachloride, ether, and chloroform dissolve it readily, forming solutions which vary in color from straw to dark reddish-brown, depending upon the concentration of the bromine

Bromine has a very disagreeable odor It irritates the eyes and, when breathed, produces serious inflammation of the respiratory tract When the liquid is spilled on the flesh it produces serious burns, which are extremely slow in healing Bromine is one of the elements that must be handled at all times with extreme caution It is more dangerous than iodine because it is a volatile liquid, and more dangerous than chlorine because the latter is seldom used in the concentrated liquid form

26 Chemical Properties

In its chemical behavior bromine resembles chlorine very closely The difference lies only in the greater activity of chlorine Bromine does not combine with the least active metals, such as platinum and gold, but it does form mercuric bromide ($HgBr_2$) with mercury The more active metals are attacked readily Bromine also reacts with fewer non-metals than chlorine, and its reactions are less vigorous It does not combine directly with oxygen, carbon, chlorine, or nitrogen It combines with phosphorus to form the tribromide and the pentabromide, and with sulfur to form the monobromide, S_2Br_2 Bromine combines with iodine to form the bromide, IBr, and with fluorine, the fluoride, BrF_3 In the former, iodine acts as a more positive element than bromine, and in the latter, bromine is more positive in character than fluorine With hydrogen, bromine reacts very slowly at low temperatures but more rapidly at high temperatures, particularly in bright light or in the presence of platinum, which acts as a catalyst of the reaction Bromine reacts with compounds containing hydrogen, such as the hydrocarbons, less vigorously than chlorine but in a similar manner Its reaction with water also corresponds to the reaction of chlorine, but oxygen is liberated only very slowly from water by bromine Hypobromous acid, HBrO, is first formed Bromine is displaced from bromides by fluorine and chlorine, and, in turn, displaces iodine from iodides

27 Uses of Bromine

The demand for bromine increased many fold about 1930 Prior to that time, the production in the United States was about 1000 tons annually It rapidly increased to four or five times this amount in 1931–32 and is now normally about 45,000 tons This increase was caused by the use of bromine in the production of ethylene dibromide, $C_2H_4Br_2$, which must be mixed with tetraethyl lead in producing anti-knock gasoline for motor fuel It is also used to produce silver bromide, which is the light-sensitive

substance that is suspended in the gelatine coating of photographic films and plates. Potassium and sodium bromides are used in medicine as sedatives for the nerves and in the treatment of epilepsy and "lockjaw." Bromine itself is used to a very limited extent as a disinfectant and to a much greater extent in the manufacture of several organic compounds, among which are certain important dyes. It is also used to manufacture "tear" gases, of which bromo-acetone is an example.

IODINE

28 History

Because of our acquaintance with "tincture" of iodine as a household antiseptic, most of us are more familiar with iodine than with the rest of the halogens. This "tincture" is an alcoholic solution of iodine. The element, itself, is a black-purple solid.

Iodine was first prepared shortly after Davy had demonstrated that chlorine, or "marine acid oxide," as that substance was first called, is an element. By heating the ash of certain sea weeds with concentrated sulfuric acid, Courtois prepared a substance which evolved violet vapor, but he did not recognize the substance producing these vapors as an element. We now know that the ash he used contained iodides, as well as chlorides and bromides. The iodides reacted with sulfuric acid to give hydriodic acid, HI, which, in turn, was oxidized to free iodine. The discovery that the substance prepared by Courtois is an element was made by Gay-Lussac in 1814. He named it *iodine* from the Greek word meaning *violet*.

29 Iodine in Our Bodies

Iodine is essential to our physical well-being, although each of our bodies contains, on the average, only about 50 mg of the element in the form of its compounds. A compound of iodine, called *iodothyrin*, is found in the thyroid gland of the neck. When iodine is not provided, the gland does not function properly, and one form of goiter or, sometimes, cretinism develops. Normally, sufficient iodine is supplied as iodides in water or as iodine compounds in certain kinds of foods, such as green beans, spinach, milk, and butter. Sometimes, however, the soil contains little or no iodine in the combined state, and since this is the indirect source of the supply, whatever the direct source may be, the food we eat and the water we drink do not supply the iodine that is required by the thyroid gland. Salt, used in seasoning food, sometimes has a little sodium iodide added to it and is called "iodized" salt. Goiter is most common among the inhabitants of inland regions. Near the oceans, waters from the earth contain more chloride and also more iodide, and the average diet usually contains more sea foods, which contain iodine. Among persons whose diet contains large amounts of sea foods, goiter is almost an unknown disease.

30 Occurrence

Iodides occur with bromides in the solution remaining after sodium chloride is crystallized from sea water and from the brines of salt wells and salt lakes. Most of the iodine produced in this country is recovered from brines obtained from wells in California. Iodine also occurs in sea weeds, and some has been extracted on a commercial scale from the giant kelp that grows along the Pacific coast of the United States.

Until recently, most of the world's supply of iodine came from the sodium nitrate beds of Chile, where it occurs as sodium iodate, $NaIO_3$.

31 Preparation

The methods of producing iodine in the laboratory are similar to those used in producing bromine. In general, the iodide ion is oxidized to the free element more easily than any of the other halide ions. Thus, iodine is readily liberated from an iodide by the action of concentrated sulfuric acid,

which has no oxidizing effect upon a chloride. The ashes of kelp may be treated with manganese dioxide and sulfuric acid or suspended in water and treated with chlorine. By the latter method, iodine may be liberated also from brines.

$$2\,(Na^+ + I^-) + Cl_2 \longrightarrow 2\,(Na^+ + Cl^-) + I_2$$

Iodine is recovered from the sodium iodate that is present in Chile saltpeter by means of sodium bisulfite, which acts as a reducing agent.

$$2(Na^+ + IO_3^-) + 5(Na^+ + HSO_3^-) \longrightarrow 2(2Na^+ + SO_4^=) + 3(Na^+ + HSO_4^-) + H_2O + I_2$$

Iodine may be separated from other substances produced at the same time or added during its recovery by evaporating to dryness the solutions in which it is liberated and heating the residue; iodine sublimes (page 15). In the recovery of iodine from the brines of oil wells, a solution of sodium nitrite, $NaNO_2$, containing sulfuric acid is added to liberate the iodine.

$$2(Na^+ + I^-) + 2(Na^+ + NO_2^-) + 2(2H^+ + SO_4^=) \longrightarrow 2(2\,Na^+ + SO_4^=) + 2\,NO + 2\,H_2O + I_2$$

Iodine is recovered from the dilute solution that results from this reaction by being adsorbed on charcoal. It is then removed from the charcoal by means of sodium carbonate with which it forms sodium iodate and sodium iodide. Sulfuric acid is then added to produce free iodine. These reactions are very similar to those used in the recovery of bromine (page 339).

32 Properties

At ordinary temperatures, iodine forms dark or blackish-purple and slightly lustrous crystalline plates. Its melting point is 114°, its boiling point is 184°, and its density is 4.93 g per cc. When heated below the boiling point, the solid changes into violet vapor; it can therefore be sublimed. At temperatures slightly above the boiling point, the formula of the vapor appears to be I_2, but at 700° and higher temperatures, considerable quantities are dissociated, forming monatomic molecules, I. Molecules of iodine in solution also appear to have the formula I_2, and this is true, also, for the solid state as shown by X-ray analysis of iodine crystals. Iodine dissolves in water, in ethyl alcohol, and in other solvents of high dielectric constant, to form brown-colored solutions. The solubility in water at 25° C is about 0.03 g per liter. It dissolves in much larger quantities in organic solvents of low dielectric constants, such as ether, carbon tetrachloride, benzene, and chloroform, forming violet-colored solutions.

Chemically, its behavior is much like that of the other halogens. It is the least active member of the family, reacting less vigorously than fluorine, chlorine, or bromine with hydrogen and with the metals. The oxides I_2O_4, I_4O_9, and I_2O_5 may be formed indirectly. It forms the fluoride, IF_5, the bromide, IBr, and the chlorides, ICl and ICl_3, in all of which it acts as the more positive element. Iodine reacts with phosphorus to form the iodides, P_2I_4 and PI_3, but does not form the pentaiodide, PI_5. With hydrogen, iodine reacts very slowly and incompletely at ordinary temperatures, but more rapidly at higher temperatures, in bright light, and in the presence of catalysts to form hydrogen iodide, HI. It combines with all the active and with some of the inactive metals, such as mercury. Mercuric iodide can be formed by grinding mercury and iodine together in a mortar. Iodine is displaced from iodides by all the other halogens and can be displaced from its combination with hydrogen (HI) by oxygen. It is therefore a less vigorous oxidizing agent than oxygen or any of the members of its own family. Iodine oxidizes metallic iron to ferrous ion only, whereas bromine and chlorine each form ferric ion. Iodine shows much less tendency than chlorine or even bromine to substitute for hydrogen in hydrocarbons.

Solutions containing the iodide ion dissolve much more iodine than will dissolve in the pure solvent. This is due to the formation of the triiodide complex ion

$$(K^+ + I^-) + I_2 \rightleftharpoons (K^+ + I_3^-)$$

or

$$I^- + I_2 \longrightarrow I_3^-$$

The reversibility of this reaction makes possible an aqueous solution containing much more available iodine (for reactions with other substances) than is possible when iodine is dissolved alone in water The solubilities of chlorine and bromine are also increased by the presence of chloride and bromide ions It appears likely that a molecule of any halogen may act as the iodine molecule reacts, as shown in the equation above, and that some compounds of the character of $KBrCl_2$ may be possible

33 Uses

Iodine's best-known use is as an antiseptic For this purpose "tincture" of iodine, which is a solution of the element in alcohol, is employed It is one of the most efficient household antiseptics Iodine is also used to produce iodoform, a yellow powder, which is likewise used as an antiseptic Silver iodide is used in photography in the same manner as silver bromide Iodine is used in the synthesis of many organic compounds, of which some of the aniline dyes are probably most important The use of iodine in the prevention and treatment of goiter has been mentioned previously The element is also used to produce the iodides of the metals, which are used as laboratory reagents Of these sodium and potassium iodides are most important The so-called "colorless iodine," which is used as an antiseptic, is a compound of iodine, usually di-iodohydroxylpropane, $(CH_2I)_2CHOH$ A colloidal form of iodine is also used as an antiseptic

34 Test

The usual method of detecting *free* iodine depends upon the blue color produced when iodine comes into contact with starch The color is not caused by the formation of a blue compound, but is probably the result of the adsorption of iodine by starch To use this test, iodine if combined must first be converted into the free element by the use of an oxidizing agent, if it is present as an iodide, and by the use of a reducing agent, if it is present in compounds such as $NaIO_3$

FLUORINE

35 Occurrence

Fluorine is approximately one half as abundant in the earth's crust as chlorine, and about 100 times as plentiful as bromine and iodine Because of its extreme activity, it is never found free Its most widely distributed compound is fluorspar, CaF_2, but it occurs also in cryolite, Na_3AlF_6, and fluorapatite, $CaF_2\,Ca_3(PO_4)_2$ Very small traces are present in sea water It is also present in the enamel which covers the teeth Fluorspar serves as the source of practically all fluorine compounds It is a mineral which occurs as cubical crystals of many different colors The crystals glow or "fluoresce" in a dark room after they have been exposed to bright sunlight, the name *fluorescence* is derived from this property of fluorspar

36 Preparation

Hydrofluoric acid and several other compounds of fluorine were known long before the element was prepared in the free state, in 1886, by Moissan, who prepared it by electrolyzing a solution of potassium fluoride in pure hydrofluoric acid The difficulty encountered in preparing fluorine is caused by its tendency to react with almost every substance Moissan used an electrolytic cell (Figure 172) made in the shape of a letter

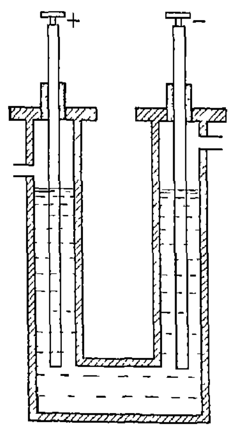


Figure 172 Electrolytic Cell for the Production of Fluorine

U, and constructed of an alloy of platinum and iridium The electrodes were made of the same material and were suspended from fluorspar stoppers placed in the openings of the arms of the tubes Fluorspar is a mineral containing fluorine and is therefore resistant to the action of the element The cell was cooled to about −23° C., during its operation, by a bath containing liquid methyl chloride, CH_3Cl The fluorine was liberated at the anode and was collected in platinum tubes. Fluorine is now produced commercially by the electrolysis of a solution of potassium fluoride in anhydrous hydrogen fluoride in a cell similar to the one used to produce chlorine The anodes of the cell are made of carbon and the cathodes of copper or steel These metals are attacked by fluorine, but they are protected from extensive action by the formation of a coating of the fluoride of the metal In some cells the vessel is made of magnesium or Monel metal and the electrodes of graphite Fused potassium acid fluoride, KHF_2, has also been used as the electrolyte An aqueous solution cannot be used, because fluorine, if it is liberated, reacts immediately with water

Fluorine cannot be produced by the oxidation of hydrogen fluoride as chlorine is produced from hydrogen chloride Such a reaction is not possible in the case of fluorine because the element itself is the most vigorous oxidizing agent There is consequently no oxidizing agent that will liberate it from a fluoride When the fluorine atom reacts, it acquires one electron and becomes a fluoride ion, F^-, except in a few compounds in which it shares electrons, as it does, for example, in boron trifluoride, BF_3 No other atom or ion has as much attraction for this electron as the fluoride ion has, hence the fluoride ion retains the electron that is responsible for its charge, regardless of the substance that may be brought into contact with it The fluoride ion is oxidized to free fluorine, therefore, not by the atoms or ions of another element, but by electrolysis

37 Properties

Fluorine is a pale greenish-yellow gas Its molecules have the formula F_2, and its density, therefore, is slightly greater (1 3 times) than that of air It has a very irritating effect upon the mucous membrane and is very poisonous It has been condensed to a liquid at −187°, its boiling point at one atmosphere; it solidifies at −223°

Fluorine does not dissolve in water; instead, it reacts vigorously with the water, forming hydrogen fluoride and oxygen.

$$2\,H_2O + 2\,F_2 \longrightarrow 4\,HF + O_2$$

At the same time, a compound of fluorine and oxygen, F_2O, is also formed Some ozone may be produced during the reaction, although this is open to question

Fluorine reacts with more elements, and reacts more vigorously, than any other element It combines explosively with hydrogen in the dark and at temperatures as low as −253°, although at this temperature fluorine is a solid and hydrogen is a liquid Carbon, which does not combine directly with the other halogens, ignites spontaneously in an atmosphere of fluorine Nonmetals and metals that react with chlorine react much more vigorously with fluorine Fluorine reacts with all the elements except nitrogen, chlorine, and the inert gases With oxygen, however, fluorine shows less disposition to form compounds than chlorine, two oxygen compounds, F_2O and F_2O_2, have been prepared; these are to be regarded, probably, as oxygen fluorides Fluorine replaces all other halogens and in fact all other non-metallic elements from their compounds with hydrogen and the metals No compounds of fluorine corresponding to the chlorites and chlorates are known, with the possible exception of the acid, HFO Glass, asbestos, and even water undergo vigorous combustion in pure fluorine

38 Uses

Fluorine, itself, has few uses because of the difficulties involved in producing, storing and transporting it in large quantities Com-

pounds of fluorine have important uses. Uranium hexafluoride has been used in the vapor state (it sublimes at slightly above 50°) in the separation of the isotopes of uranium (page 283). The lighter molecules containing atoms of $_{92}U^{235}$ diffuse through a porous membrane more rapidly than the molecules containing $_{92}U^{238}$. Certain fluorine derivatives of hydrocarbons, e.g., difluorodichloromethane, CF_2Cl_2, in which two chlorine and two fluorine atoms replace the four atoms of hydrogen in CH_4, are used as the fluid in domestic "electric" refrigerators.

The fluoride of calcium plays an important natural part in building up bones and the enamel of the teeth. More than a mere trace of fluoride ion (3 parts per million) in drinking water causes abnormal growth of the teeth and mottling of the enamel. Smaller amounts are thought to be beneficial in preventing dental caries (decay). Fluorides are also present, in very small traces, in the blood and have been suggested as related in some way to the tendency of blood to form clots. The mineral, fluorspar, is used as a flux, which combines with various substances that cannot be melted readily to form easily fused substances. Ammonium fluoride is used as a disinfectant in brewery vats. Sodium fluoride is used as an insecticide, as a flux, and to treat wood so that it will not be attacked by fungi. Cryolite, Na_3AlF_6, is used in the preparation of metallic aluminum.

Hydrofluoric acid, or a fluoride mixed with sulfuric acid, is used to etch the graduations on thermometer stems, burettes, graduated cylinders, and other glassware. Hydrofluoric acid is also used as a laboratory reagent in certain analytical procedures which deal with the detection and estimation of the quantity of silica or silicates in rocks and other materials. The acid reacts with silica, either free or combined as silicates, to form silicon fluoride, which is a gas and consequently escapes. The quantity of silicon or silica (the oxide) can be calculated from the loss in weight.

THE HYDROGEN HALIDES

At one time great care was taken to refer to pure HF, HCl, HBr, or HI as hydrogen fluoride, chloride, bromide, or iodide and to their aqueous solutions as hydrofluoric, hydrochloric, hydrobromic, and hydriodic acids. This distinction has disappeared almost entirely with the introduction of new ideas concerning the nature of acids (page 156).

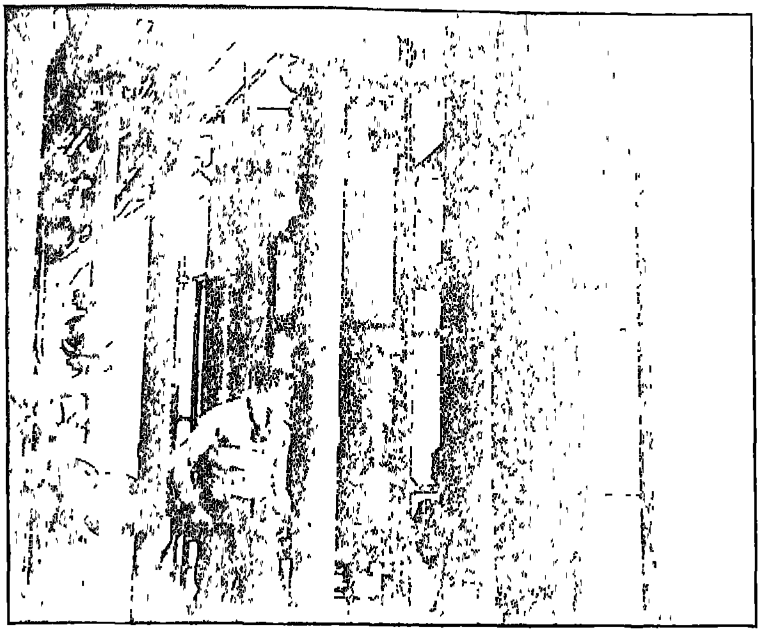
39. Preparation by Direct Combination

Compounds of hydrogen and the halogens can be prepared by the direct combination of the elements. The vigor of the reaction varies, however, from a combination with explosive violence in the case of fluorine to the reaction of hydrogen and iodine, which is very slow and incomplete regardless of conditions. Chlorine and hydrogen combine explosively when exposed to a bright light, and a jet of hydrogen burning in the air continues to burn in an atmosphere of chlorine, forming hydrogen chloride. A mixture of hydrogen and bromine, when heated, forms colorless hydrogen bromide.

$$H_2 + Br_2 \rightleftarrows 2\,HBr$$

This reaction is reversible and consequently pure hydrobromic acid or a concentrated solution of it is likely to have a brown or straw color because of the presence of free bromine. This result is especially likely if the substance is heated to a moderately high temperature. If a mixture of iodine vapor and hydrogen is heated to a moderately high temperature, some hydrogen iodide is formed since the reaction is reversible, especially at high temperatures, the reaction is never complete.

Considerable hydrochloric acid is now produced by the direct combination of the elements. This reaction is carried out at moderately low temperatures. A catalyst, usually charcoal, is used to increase the speed of the reaction.



Courtesy of Hooker Electrochemical Company

Figure 173 Manufacture of Hydrochloric Acid

Anhydrous hydrogen chloride is synthesized from chlorine gas and hydrogen gas in these burners, one of which is being lighted by an operator

40. Production of Hydrofluoric and Hydrochloric Acids in the Laboratory

Hydrofluoric and hydrochloric acids are most often made in the laboratory by the action of concentrated sulfuric acid upon (solid) salts of these acids. Because of their relative abundance, *fluorspar* is used with sulfuric acid to make hydrofluoric, and *salt* is used to produce hydrochloric acid.

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2\,HF \uparrow$$
$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCl \uparrow$$
$$\text{or, } Cl^- + H_2SO_4 \longrightarrow HSO_4^- + HCl$$

At higher temperatures and in the presence of an excess of salt, the second of these reactions goes one step farther.

$$NaHSO_4 + NaCl \longrightarrow HCl + Na_2SO_4$$
$$\text{or, } HSO_4^- + Cl^- \longrightarrow HCl + SO_4^=$$

The two acids are gases in their pure states and are, consequently, collected by dissolving them in water. Hydrofluoric acid must be prepared in lead or platinum vessels, which are not readily attacked by the acid, and the aqueous solution is usually stored in wax containers.

The reactions used to produce hydrofluoric and hydrochloric acids are reversible, but under the conditions employed they run to an end in the direction of the hydrogen halide. Equilibrium cannot be attained, because the hydrogen compound of fluorine or chlorine escapes; since the sulfuric acid used is almost free of water, the gases cannot dissolve, and therefore they separate from the other products of the reactions. At the temperature used, sulfuric acid is stable and not volatile. This is the reason for using sulfuric acid instead of nitric acid, for example. If the latter were used in the pure state, its volatility is fairly high even at low temperatures, and it readily decomposes to form gaseous oxides of nitrogen. If it were used, the gaseous hydrogen halide would be impure because of the simultaneous production of other gases, and the reaction would not be as complete.

The reversibility of the reaction of salt and

sulfuric acid can be demonstrated by passing gaseous hydrogen chloride into a saturated solution of sodium hydrogen sulfate ($NaHSO_4$)

$$(Na^+ + HSO_4^-) + (H^+ + Cl^-) \longrightarrow (2\,H^+ + SO_4^{=}) + NaCl \downarrow$$

In this reaction the hydrogen chloride does not escape because the water present in the saturated solution of sodium hydrogen sulfate dissolves it. A concentrated solution of hydrogen chloride can, in fact, be used almost as satisfactorily as the gaseous state of the substance The sodium hydrogen sulfate exists in solution as Na^+ and HSO_4^- or $SO_4^{=}$ and H^+ ions, the hydrogen chloride forms chloride (Cl^-) and hydrogen ions Under the conditions specified more sodium and chloride ions are placed in the solution than can be present in a saturated solution of sodium chloride, and hence the excess precipitates as crystals of salt

41 Commercial Production of Hydrochloric Acid

In the oldest, and still widely used, method of producing this acid, an excess of salt is mixed with concentrated sulfuric acid (Figure 174), and the mixture is heated to a moderately high temperature so that sodium sulfate is formed instead of sodium bisulfate (See the equations in the preceding section) The sulfuric acid is more fully utilized in this manner than it would be if the reaction stopped with the formation of sodium sulfate

Hydrochloric acid is also produced on a commercial scale by the direct combination of hydrogen and chlorine (page 344)

42. Production of Hydrobromic and Hydriodic Acids

We should expect to find that hydrogen bromide and iodide can be prepared in the same manner as hydrogen fluoride and chloride

$$(1)\ NaBr + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HBr$$
$$(2)\ NaI \;+ H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HI$$

When (solid) sodium bromide and sodium iodide are treated with concentrated sulfuric acid, some hydrogen bromide and hydrogen iodide are produced The products, however, are not pure In the first reaction (involving the bromide), the gas which is evolved contains considerable quantities of hydrogen bromide, but it also contains free bromine and sulfur dioxide (SO_2) In the second reaction, some hydrogen iodide is present in the gases evolved, but free iodine, sulfur dioxide, and even hydrogen sulfide (H_2S) are also present The formation of these substances shows that sulfuric acid

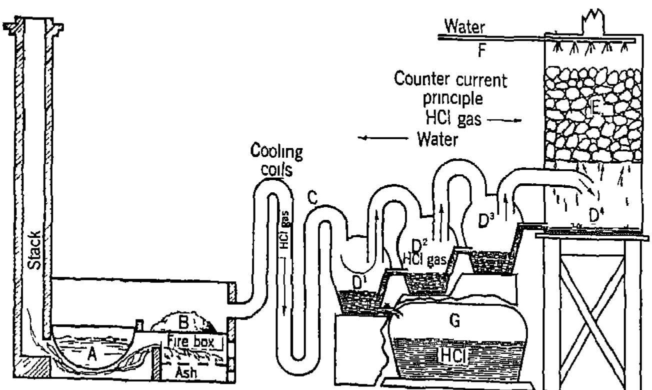


Figure 174. Diagram of a Plant Producing Hydrochloric Acid

A is the retort containing the charge of sulfuric acid and salt, here the salt is converted into sodium acid sulfate The second reaction is then carried out at B by heating the mass, which is raked from the retort, directly above the fire box, at B, therefore, sodium acid sulfate is converted into sodium sulfate The hydrogen chloride is dissolved in the water contained in the jars (D) and in the washing tower (D⁴). The solution of acid is collected in the receiver G.

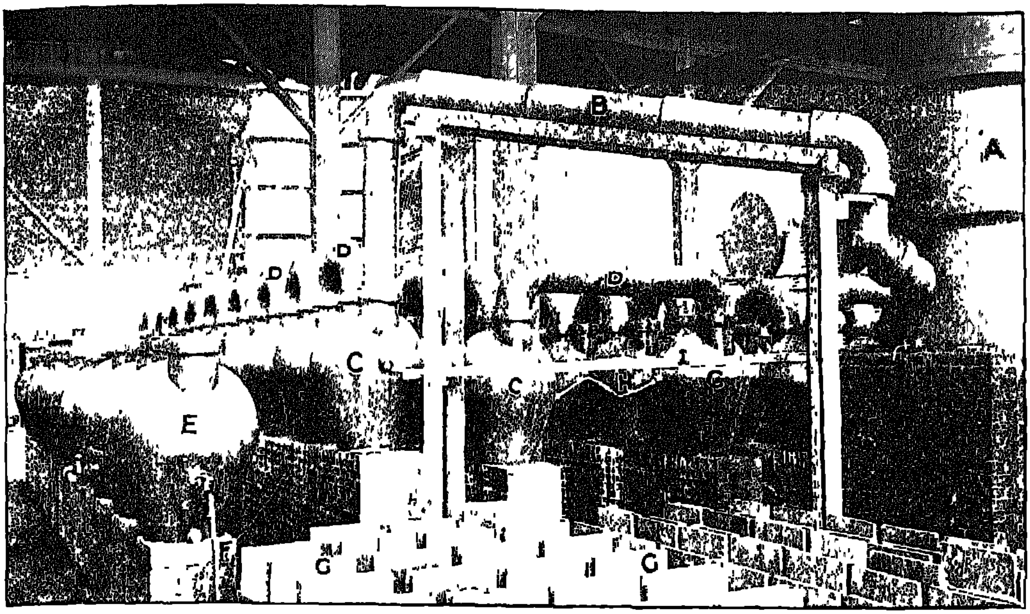


Figure 175. A Hydrochloric Acid Plant

The jars in which the hydrogen chloride is dissolved are called bombonnes (C) The gas passes from one bombonne to another through D and finally into the washing tower (A) through B E and G are storage bombonnes and carboys

oxidizes a portion of the hydrogen bromide and hydrogen iodide:

$$H_2SO_4 + 2\,HBr \longrightarrow Br_2 + H_2SO_3 + H_2O$$
$$H_2SO_3 \longrightarrow H_2O + SO_2$$

When hydrogen sulfide is formed, the reduction of sulfur is carried still further, since the valence of the element in this compound is −2

$$H_2SO_4 + 8\,HI \longrightarrow H_2S + 4\,I_2 + 4\,H_2O$$

Hydrogen bromide and hydrogen iodide are produced commercially by reactions of hydrogen with gaseous bromine and iodine These reactions are carried out at about 200° with the aid of catalysts, platinum is used in the production of hydrogen bromide and chromic acid in the production of hydrogen iodide

Pure hydrobromic and hydriodic acids are usually prepared in the laboratory from phosphorus tribromide and phosphorus tri-iodide, respectively These compounds react with water by double decomposition as follows

$$(1)\ PBr_3 + 3\,HOH \longrightarrow P(OH)_3 + 3\,HBr\uparrow$$
$$(2)\ PI_3 + 3\,HOH \longrightarrow P(OH)_3 + 3\,HI\uparrow$$

A double decomposition of this type in which water is one of the reacting substances is called *hydrolysis* (page 181) The halides of most of the non-metallic elements, and those of many of the elements usually considered as metals, hydrolyze readily In general, it is true that the more actively non-metallic the element with which the halogen is combined, the more hydrolyzed is the compound, if it is miscible with water

In reaction (1), red phosphorus is placed in a limited quantity of water, and bromine is slowly added from a dropping funnel Bromine reacts readily with phosphorus to form phosphorus tribromide, which then reacts with water The compound $P(OH)_3$ is phosphorous acid, and its formula is written as H_3PO_3 The mixture of gases that escapes contains both bromine and hydrogen bromide The bromine is removed by passing the mixture over phosphorus with which it reacts to form more of the tribromide The hydrobromic acid is then collected by dissolving it in water in which it is very soluble

In the preparation of hydrogen iodide, iodine and phosphorus are usually allowed to react to form phosphorus tri-iodide by mixing the two

solids and heating them until they melt. Water is then dropped upon the mixture and the reaction takes place as indicated in equation (2). Some iodine escapes with the hydrogen iodide, and this is removed by passing the mixture of gases through a small quantity of water. In most cases the purified hydrogen iodide is collected by dissolving in water, in which it is very soluble.

Hydrogen iodide can be prepared, also, by bubbling hydrogen sulfide through a solution which contains a suspension of iodine or through a solution which is in contact with the solid. The following reaction occurs:

$$H_2S + I_2 \longrightarrow 2\,(H^+ + I^-) + S$$

A solution containing 47.5 per cent of hydrobromic acid and boiling constantly at 126° can be prepared by distilling the hydrogen bromide solution resulting from a mixture of *dilute* sulfuric acid and potassium or sodium bromide (saturated). Pure hydrogen bromide is also prepared by the action of bromine upon compounds of carbon and hydrogen. (See similar reactions of chlorine forming hydrogen chloride, page 333.)

43 The Properties of Hydrogen Chloride

Since hydrogen chloride is by far the most widely used and the most important of the hydrogen halides we shall discuss its properties at some length, leaving the three others for briefer discussion in another section (§ 47). Long before the discovery of chlorine, it was known that sulfuric acid reacts upon salt to produce an acid which was called, in the early days of chemistry and by the alchemists, marine or muriatic acid. This name is sometimes still used in referring to the acid as an article of commerce.

The term *hydrogen chloride* now refers to the pure, anhydrous HCl, and the aqueous solution is called hydrochloric acid. As already stated, the modern theory of acids causes us to regard pure hydrogen chloride as an acid, and the distinction between the compound and its solution becomes less important than we once thought. There is considerable difference, however, between dry hydrogen chloride and the solution or even the moist gas. The two terms, hydrogen chloride and hydrochloric acid, may still be used, therefore, merely for convenience.

Pure hydrogen chloride is colorless and has a very sharp and irritating odor. Under standard conditions a liter weighs 1.6392 g. The molecular weight (36.47) agrees with the formula HCl. It is very stable, as indicated by the small degree of dissociation when it is heated to a high temperature; at 1500°, less than 0.3 per cent is dissociated into hydrogen and chlorine. The gas can be liquefied by decreasing the temperature and increasing the pressure. The liquid is colorless and boils at −85° under one atmosphere of pressure. Its critical temperature is 52°, its freezing point, −111°. The solid is snow-like and crystalline. The anhydrous gas and the liquid are inactive; they do not attack metals at low temperatures, and at high temperatures the dry gas attacks the most active metals only slowly. Neither the liquid nor the anhydrous gas reacts with carbonates or with oxidizing agents as the solution of hydrochloric acid does. The liquid is a nonconductor of the electric current. This is in sharp contrast to the solution, which is an excellent conductor. We may assume, therefore, that pure hydrogen chloride is a covalent compound, and that in solution it reacts with water to form Cl^- and H_3O^+ ions (page 156).

Hydrogen chloride is extremely soluble in water. Its solubility can be demonstrated rather spectacularly as shown in Figure 176. The upper flask is filled with hydrogen chloride. The gas slowly dissolves at first because of the small amount of the water's surface exposed to the gas in the two flasks. As the gas dissolves, the water rises in the tube and finally overflows into the flask containing hydrogen chloride. The gas then dissolves completely and at once, leaving almost a complete vacuum in the upper flask. The pressure of the atmosphere forces the water into this flask. One ml. of water dissolves slightly more than 500 ml. of hy-

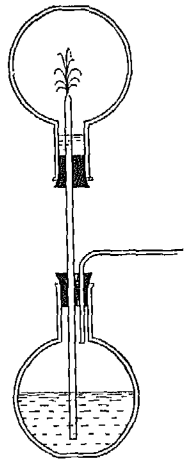


Figure 176. A Method by Which the Solubility of Hydrogen Chloride in Water can be Demonstrated

drogen chloride at 0°, and about 455 ml at 15° The very great solubility of hydrogen chloride in water indicates that a chemical reaction occurs between the solute and solvent (page 156) This is the reaction which produces Cl^- and H_3O^+ ions A saturated solution at 0° contains slightly more than 39 per cent of HCl The ordinary "chemically pure" concentrated hydrochloric acid contains about 37 per cent The constant boiling solution (page 196) contains 20 2 per cent of HCl (760 mm) and boils at 110°, which is the highest boiling point of any aqueous hydrochloric acid solution The composition varies with the pressure under which the solution boils This variation indicates that the solution is not a compound

44 Chemical Properties of Hydrochloric Acid

The chemical properties of hydrochloric acid are those of a typical "strong" acid Like all acids it has a sour taste, turns blue litmus red and a red (alkaline) solution of phenolphthalein colorless; it is a conductor of the electric current, and it reacts with the oxides and hydroxides of the metals to form salts and water The properties discussed below are those of many acids and are not specific qualities of hydrochloric acid

(*a*) *Action upon Metals* We have referred to the action of certain metals upon hydrochloric and other acids in discussing the preparation of hydrogen (page 106) All the metals above hydrogen in the electrochemical series act upon hydrochloric acid to liberate hydrogen and form chlorides of the metals The reaction may be used to produce chlorides such as $AlCl_3$, $SnCl_2$, and $FeCl_2$

(*b*) *Action upon Oxides and Hydroxides of the Metals* Acids react with the oxides and hydroxides of the metals to form water and salts When the acid is hydrochloric, chlorides are formed

(*c*) *Action upon Salts* Hydrochloric acid might be expected to react with salts to liberate acids, as sulfuric acid reacts with chlorides to produce hydrochloric acid itself It does do so, but the reaction is often incomplete because hydrochloric acid itself is volatile and tends to escape from the reacting mixture as a gas Sulfuric acid, on the other hand, is not volatile at ordinary temperatures, and consequently reacts with salts of volatile acids more completely When a solution of a salt, such as sodium acetate, is treated with hydrochloric acid, the reaction proceeds to equilibrium

$$(Na^+ + C_2H_3O_2^-) + (H^+ + Cl^-) \rightleftharpoons (Na^+ + Cl^-) + HC_2H_3O_2$$

If solid sodium acetate is treated with concentrated hydrochloric acid, a similar reaction occurs, but the acetic acid which is evolved as a gas, if the mixture is warmed slightly, is impure, being mixed with hydrogen chloride

Hydrochloric acid does react almost completely, however, with some salts, such as the carbonates and sulfites The reactions in these cases liberate carbonic and sulfurous acids which are unstable

$$(2\,Na^+ + CO_3^{=}) + 2\,(H^+ + Cl^-) \longrightarrow 2\,(Na^+ + Cl^-) + H_2CO_3$$
$$H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$
$$(2\,Na^+ + SO_3^{=}) + 2\,(H^+ + Cl^-) \longrightarrow 2\,(Na^+ + Cl^-) + H_2SO_3$$
$$H_2SO_3 \longrightarrow H_2O + SO_2\uparrow$$

The decomposition of these acids occurs in dilute solutions and at low temperature Under these conditions there is little loss of hydrogen chloride from the solution by volatilization Hence the reactions are practically complete in the forward direction

45 Properties of Hydrochloric Acid Which Are Independent of Its Acid Character

(*a*) *Action as a Reducing Agent* In discussing the methods of preparing chlorine, the effects of different oxidizing agents upon hydrochloric acid were considered (page 327) Some of the reactions which demonstrate the reducing action of hydrochloric acid are the reactions of manganese dioxide, potassium permanganate, potassium dichromate, and nitric acid

(*b*) *Action as a Soluble Chloride Test for Chloride Ion* Hydrochloric acid reacts by double decomposition with the soluble salts of certain metals to form the chlorides of the metals Many of these reactions are far from complete, but silver chloride and mercurous chloride are only slightly soluble and may be easily precipitated by adding hydrochloric acid, or any soluble chloride, to solutions of the nitrates of the two metals Lead chloride is precipitated in the same manner, but precipitation is never complete owing to the moderately high degree of solubility of lead chloride All other common chlorides are at least moderately soluble in water

$$(Ag^+ + NO_3^-) + (H^+ + Cl^-) \longrightarrow AgCl \downarrow + (H^+ + NO_3^-)$$

$$(Hg^+ + NO_3^-) + (H^+ + Cl^-) \longrightarrow HgCl \downarrow + (H^+ + NO_3^-)$$

The reaction with silver nitrate is often used as a test for soluble chlorides The test is regarded as positive when the addition of silver nitrate causes the precipitation of a white, curdy precipitate that turns dark upon exposure to light Nitric acid may be added to dissolve certain other silver salts which precipitate in a neutral or alkaline solution This test is not very satisfactory if bromide or iodide ion is present, because silver bromide and silver iodide are also only slightly soluble, even in the presence of nitric acid These salts are both slightly colored, however, while silver chloride is white

46. Uses of Hydrochloric Acid

Next to sulfuric acid, hydrochloric is the most widely used acid in industry. It is one of the strongest acids, being considerably stronger than sulfuric The latter is used more extensively, when a strong or moderately strong acid is desired, because it is cheaper We should expect hydrochloric acid to cost more than sulfuric, because it is produced by the action of sullfuric acid upon salt Hydrochloric acid is sometimes less desirable than sulfuric, because it is volatile, and because it acts as a reducing agent Various concentrations of hydrochloric acid solutions are among the most familiar and most widely used laboratory reagents in analytical chemistry

Industrially, hydrochloric acid is used in making "pickling" baths for iron that is to be coated with tin or zinc The acid cleans the surface by removing the coat of oxide It is also used as a catalyst in the production of syrup from corn starch, it is used in preparing glue from animal tissues such as cartilage, in the manufacture of dyes and drugs, in dissolving the calcium phosphate in bone charcoal, in the manufacture of textiles, and to produce the chlorides of many metals from their oxides, hydroxides, or carbonates

47. Properties and Uses of the Other Hydrogen Halides

Some of the important properties of hydrobromic, hydriodic, and hydrofluoric acids (and the anhydrous compounds) are given in Table 16 The properties of hydrogen chloride and hydrochloric acid are also tabulated for comparison

With the exception of hydrogen fluoride, the hydrogen halides have formulas corresponding to HX, as determined by the weight of 22 4 liters of the different gases under standard conditions The formula of hydrogen fluoride is still somewhat in doubt When the temperature is around 100° the weight of 22 4 liters (corrected to 0°) of the gas corresponds to the formula HF At lower temperatures (30° – 35°) the correct formula appears to be $(HF)_2$ or H_2F_2, and at still lower

TABLE 16

Properties of the Hydrogen Halides

Property	HF	HCl	HBr	HI
Solubility in 1 ml. of water at 0°	264 ml (10°)	506 ml.	610 ml	425 ml (10°)
Temperature of constant boiling solution (760 mm)	120°	110°	126°	127°
Composition of constant boiling solution	35%	20.2%	47.8%	57%
Boiling point of pure substance	19°	−85°	−67°	−35.5°
Stability — per cent dissociated at 325°	0	1.5×10^{-6}	3.5×10^{-3}	19
Heat of formation (calories) (gas)	38,000	22,030	8,650	−5,926
Strength of the acid	weak	very strong	very strong	very strong

temperatures, $(HF)_6$. The tendency of simple HF molecules to form molecules such as $(HF)_2$ and $(HF)_6$ may be explained as follows

$$H:\ddot{F}:H:\ddot{F}:H:\ddot{F}:H:\ddot{F}:H:\ddot{F}:H.F$$

This shows that *hydrogen bonds* (page 183) are responsible for tieing together the simple HF units At the lower temperatures the more or less complicated molecules are fairly stable, but as the temperature rises and the velocity of the molecules increases, they break up into smaller units

In dilute solution hydrogen fluoride exists as HF molecules and forms salts such as potassium fluoride, KF, when the acid is neutralized Acid salts of the type KHF_2 are also known At one time, it was thought that the existence of these salts proved that the formula of the acid is H_2F_2 We are inclined to believe, however, that KHF_2, and similar acid fluorides, represent the replacement of one hydrogen atom in $H:\ddot{F}:H:\ddot{F}$ by an atom of potassium or some other metal This means, of course, that there are some $(HF)_2$ units in a solution of hydrogen fluoride and that these act as a monobasic acid, $H(HF_2)$

Hydrofluoric acid is a relatively weak acid as compared with the binary acids of the other halogens. Its solution is also a weaker conductor of electricity than the solutions of the other hydro-halogen acids The weakness of this acid is probably the result of the association of its molecules to form H_2F_2 or H_6F_6, in which hydrogen is more firmly held and therefore is less available for reactions with bases than it would be in the simple compound HF or as it is in HCl It is used as a catalyst in the production of high-grade gasoline used as fuel in airplane motors

Pure hydrogen fluoride and its aqueous solutions react with silica (SiO_2) and silicates, such as calcium silicate ($CaSiO_3$) The reaction with silica produces silicon fluoride, a gas, and water

$$SiO_2 + 4\,HF \longrightarrow SiF_4 \uparrow + 2\,H_2O$$

When hydrogen fluoride reacts with metallic silicates, silicon fluoride, water, and fluorides of the metals are produced

$$CaSiO_3 + 6\,HF \longrightarrow SiF_4 \uparrow CaF_2 + 3\,H_2O$$

Glass, porcelain, claywares, and similar materials contain silicates Hydrofluoric acid, therefore, attacks these materials and cannot be stored or allowed to react with other substances in vessels made of them Its containers are made of lead, platinum, hard rubber, Bakelite, or wax Beakers in which its solution reacts, and funnels in which it is filtered, must be made of similar materials Hydrofluoric acid is used to etch glass in making thermometers, graduated cylinders, and burettes The glass article is coated with paraffin and the portion which is to be etched is exposed by cutting through or scraping away the protecting coat The article is then exposed to a solution of hydrofluoric acid or gaseous hydrogen fluoride

Glass is "frosted" by a mixture of hydrofluoric acid and ammonium fluoride The solution of the acid is used in analytical chemistry to dissolve silicates or materials containing silicates (page 344)

The acid, the pure gas, and all soluble fluorides are very poisonous Solutions of hydrofluoric acid produce serious burns Extreme care should be taken not to spill the acid upon the flesh or clothing

Hydrobromic and hydriodic acids have no extensive uses They are sometimes used as reducing agents, since they are readily acted upon by many common oxidizing agents Hydrofluoric acid is not a reducing agent, this is to be expected, since fluorine itself is the most vigorous of all oxidizing agents Hydrobromic and hydriodic acids, in aqueous solutions, are as "strong" as hydrochloric, but are seldom used as acids because they serve the purpose of an acid no better and are more difficult to prepare than hydrochloric acid

The iodides and bromides of the metals are soluble with the exceptions of those of silver, mercury (mercurous), and lead The addition of silver nitrate to a solution of a chloride causes the precipitation of white silver chloride, with a bromide, a light yellowish-tan precipitate of silver bromide is formed; and with an iodide, yellow silver iodide is produced Silver fluoride is white, and it is much more soluble than the other silver halides The difference in color of silver chloride, bromide, and iodide may be used in a rough way to determine which of these ions is present in a solution, if only one of them is present The test is not very definite and for accurate analytical results other methods are used Each of the halogens, for example, beginning with iodine may be liberated by the proper oxidizing agent (see list, page 362) without affecting those more difficult to oxidize As iodine and bromine are oxidized they may be extracted by adding several portions of an organic solvent, such as carbon disulfide, in which they are more soluble than in water The free halogen may also be expelled by heating or bubbling air through the solution (especially in the case of bromine), until the halogen is completely removed (page 205)

48 Summary Periodic Relations of the Halogens

The structures of the atoms of the four halogens are alike in having seven valence electrons The negative valence number of each element is consequently 1, and the maximum positive valence number is 7 Fluorine, which has the smallest atomic weight of the family, is the most vigorously reacting non-metal of the entire list of elements The metallic characteristics increase with increasing atomic weight This change is indicated by the properties of the elements themselves and those of their hydrogen compounds

Differences in the chemical behavior of the halogens can be explained by reference to the relative sizes of the atoms of the four elements and the attraction which they have for electrons The fluorine atom is smallest and attracts electrons most strongly because even the farthest removed electrons of its atoms lie relatively near the nucleus The iodine atom is the largest, and its valence electrons are farthest removed from the nucleus Consequently, the iodine atom holds these electrons less firmly and has less attraction for an eighth electron than the atoms of any of the other halogens It is also easier to separate the electron which the iodine atom acquires, when it becomes an iodide ion, than it is to separate the extra electron from any other halide ion For this reason hydrogen iodide is a better reducing agent than the other hydro-halogen compounds Hydrogen fluoride, on the other hand, is not oxidized to free fluorine by any other element, since there is no other element which possesses greater attraction for electrons than fluorine The attraction of chlorine and bromine atoms for electrons is intermediate between that of fluorine and iodine, the attraction of chlorine being

TABLE 17

Properties of the Halogens

Element	Atomic weight	Melting point	Boiling point	Color and physical state	Boiling point of hydrogen compound	Stability of hydro-acid	Voltage required to ionize atoms (in gaseous state)
Fluorine	19	−223°	−187°	Light yellow gas	19°	stable	16 9
Chlorine	35.46	−102°	−35°	Greenish-yellow gas	−85°	stable	13
Bromine	79 92	−7 3°	59°	Reddish-brown liquid	−67°	unstable	11 6
Iodine	126 92	114°	184°	Purple-black crystalline plates	−35 5	very unstable	8

stronger than that of bromine The voltage required to ionize the atoms (Table 17) is, in general, a measure of their attraction for electrons

Review Exercises

1 In what respects is chlorine like oxygen and in what respects do the two elements differ?

2. What volume of chlorine can be produced from 10 liters (standard conditions) of hydrogen chloride by the Deacon process if 75 per cent of the chloride is oxidized?

3 Assuming that there is no loss in the process, what weight of sodium chloride would be required to produce by electrolysis 750,000 tons of chlorine, which is approximately the annual production in this country?

4 What weight of chlorine can be produced by oxidizing HCl (in excess) by one gram-molecular weight each of MnO_2, $KMnO_4$, and $K_2Cr_2O_7$? What weight of chlorine can be prepared by the same reactions using 1000 grams of each of these oxidizing agents?

5 What weight of sodium chloride must be used with an excess of H_2SO_4 and MnO_2 to form one gram-molecular weight of chlorine?

6. What volume of hydrogen chloride (calculated for standard conditions) could be produced from the combination of hydrogen and the chlorine resulting from the electrolysis of 100 grams of sodium chloride? Assume that there are no losses

7 Describe the variations in the properties of the halogens with increasing atomic weight.

8 Element 85 is a member of the halogen family What should be its properties? Consider color and physical state, melting and boiling points, vigor of its reaction with hydrogen, oxidizing power, the attraction of its atoms for electrons, its atomic structure, the ease with which the hydrogen compound can be oxidized, and the stability, strength as an acid, boiling point, etc , of the hydrogen compound

9 Write the equation for the hydrolysis of phosphorus trichloride

10 What evidence indicates that chlorine is a better oxidizing agent than iodine but a poorer one than fluorine? What evidence indicates that hydrofluoric acid is a weaker acid than hydrochloric?

11 How would you prepare a constant boiling solution of hydrochloric acid? How do we know that this is not a compound of water and HCl?

12 Compare the properties of pure hydrogen chloride with the properties of its aqueous solution

13 Suggest a procedure by which the silver iodide used in photography might be prepared

14 How would you test a solution to determine which acid is present if the solution is known to contain HBr or HI? How would you prove that the solution contains the acid instead of a salt of the acid?

15. Assuming that Chile saltpeter contains 0.1 per cent of $NaIO_3$ what weight of the salt-

peter is required to produce 100 grams of iodine? Assume that there are no losses

16 How would you proceed to separate bromine and chlorine from a mixture of the gaseous states of the two substances so that fairly pure samples of each are obtained?

17. How is iodine most easily purified?

18. What weight of chlorine would be required to liberate all the iodine contained in one liter of a molar solution of sodium iodide if an excess of 10 per cent of chlorine is used? How would you proceed to obtain the released iodine in a fairly pure state?

19 For what reason is the production of chlorine by the electrolysis of sodium chloride solutions more satisfactory than the Deacon process?

20. Although chlorine reacts with water, it can still be said that chlorine forms a solution in water Explain how this is possible

21 Summarize the chemical behavior of chlorine by writing equations to show how it reacts with metals, phosphorus, sulfur, hydrogen, water, sodium bromide, sodium iodide, hydrogen sulfide, methane, and carbon monoxide

22 Under what conditions does the reaction

$$NaCl + H_2SO_4 \rightleftharpoons NaHSO_4 + HCl$$

reach equilibrium? Under what conditions is it most nearly complete toward the right? Toward the left?

23 How many liters of normal HCl solution can be prepared from the HCl obtained by treating 100 g of $BaCl_2$ with concentrated sulfuric acid? Assume that there are no losses

24 What volume of chlorine at 22° C and 738 mm will be required to replace completely the bromine in 250 ml of a 0 2 normal solution of sodium bromide?

25 What volume of hydrogen bromide (gas) at 0° and 760 mm can be prepared by adding an excess of water to 100 grams of PBr_3?

26 Starting with a solution containing sodium iodide and sodium chloride, what oxidizing agent (in the presence of dilute sulfuric acid) could be used to oxidize iodide to free iodine without affecting the chloride? How would you extract the free iodine from the solution (see page 200)?

27 Write equations, using whatever other substances are necessary, to show how you would prepare NaCl from NaBr, Na_2SO_4 from $NaHSO_4$, HI from H_2S, SiF_4 from SiO_2, HF from CaF_2, HClO from H_2O

28 What are the names of the following substances which have been discussed in this chapter? $CaOCl_2$, HClO, PI_3, S_2Cl_2, SiF_4, $CHCl_3$, $COCl_2$, $NaHSO_4$, CaF_2, Na_3AlF_6, $NaIO_3$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, KHF_2, and KI_3

29 Calculate the volume of molar potassium permanganate solution which would be required to liberate the iodine in one liter of normal hydriodic acid solution

30 Complete the following equations and underline all products which would precipitate when aqueous solutions of moderate concentration and containing the reagents indicated are mixed

(a) Silver nitrate and potassium iodide

(b) Lead nitrate and sodium bromide

(c) Barium nitrate and sodium iodide

(d) Ferric chloride and mercurous nitrate

31 Describe the changes which would occur in the composition of the solution in the flask and in the distillate during the distillation of a solution containing 30 per cent of hydrogen chloride

32 One ml of liquid bromine weighs 3 18 times as much as 1 ml of water What volume of liquid bromine would be required, if it were completely converted into HBr, to produce one liter of a solution of the same concentration as could be produced by dissolving 44 8 liters (standard) of hydrogen chloride in a liter of water?

33 What is the weight of one liter of hydrogen iodide (gas) calculated for 0° and 760 mm ?

34 Using the electronic theory of atomic structure, explain why (1) fluorine is a better oxidizing agent than chlorine, and (2) iodide ion is easily oxidized to free iodine.

References for Further Reading

Davy, H , *Elementary Nature of Chlorine* Alembic Club Reprint, No 9, Edinburgh E and S Livingstone

Fries, A A , and C J. West, *Chemical Warfare.*

New York McGraw-Hill Book Company, 1921

Laury, N A, *Hydrochloric Acid and Sodium Sulfate* New York Chemical Catalog Company, 1927

Martin, G, *Chlorine and Chlorine Products* New York D Appleton-Century Company, 1915

Rogers, A., *Manual of Industrial Chemistry*, p 216 5th ed , New York D Van Nostrand Company, 1931

Bromine *Chem and Met Eng*, **40**, 234, 437 (1933), **41**, 402 (1934), *J Chem Ed*, **3**, 382 (1926), **14**, 187, 394 (1937), *Ind and Eng Chem*, **26**, 361 (1934), *Chem and Met. Eng*, **42**, 477, 599 (1935), **46**, 771 (1939)

Chlorine *J Chem Ed*, **4**, 313, 454, 596 (1927), **6**, 2147 (1929), **7**, 294 (1930), **9**, 407 (1932), *Chem and Met Eng*, **45**, 354 (1938), **47**, 166, 396 (1940), *Ind and Eng Chem*, **33**, 741, 1472 (1941)

Fluorine *J Chem Ed*, **6**, 1281 (1929), **10**, 330 (1933), *Ind and Eng Chem*, **28**, 947 (1936), **30**, 160, 1011 (1938), *Chem and Met Eng*, **43**, 366 (1936), **47**, 421 (1940), *Science Illustrated*, **2**, 30 (1947), *Chem and Eng News*, **25**, 430 (1947)

Iodine *Ind and Eng Chem*, **18**, 808 (1926), **26**, 376 (1934), *Chem and Met Eng*, **39**, 422 (1932), **41**, 568 (1934), **42**, 434 (1935), *J Chem Ed*, **7**, 2590 (1930), **8**, 391 (1931), **10**, 649 (1933), **14**, 215 (1937)

24

OXIDATION AND REDUCTION; BALANCING EQUATIONS

1 Introduction

Oxidation and reduction have been explained in Chapter 6 In this chapter we are to study the methods used to balance equations representing chemical changes of this kind and the relative activities or powers of different oxidizing and reducing agents.

EQUATIONS FOR OXIDATION–REDUCTION REACTIONS

2. The Reaction of Antimony and Chlorine

Balancing an equation for the reaction that occurs between an oxidizing and a reducing agent calls essentially for a balance of the loss in valence number of one element against the increase in the valence number of the other The valence number of one is reduced as much as that of the other is increased The problem of balancing the equation, therefore, is really one of determining the numbers of atoms of each element that must be shown in the equation in order that the total change in the valence number for one will be equal to the total change for the other element

Let us consider a simple example of oxidation and reduction Antimony, Sb, reacts with chlorine, Cl_2, to form antimony trichloride, $SbCl_3$

$$Sb + Cl_2 \longrightarrow Sb^{+++} + 3\ Cl^-$$

Element oxidized, Sb Change in valence number from 0 to +3, a gain of 3	Element reduced, Cl Change in valence number from 0 to −1, a loss of 1 per atom

How many atoms of antimony and molecules of chlorine must be shown in the equation? The correct numbers will be those that will make the total gain in the valence number of antimony equal to the decrease in the valence number of chlorine Since each atom of antimony undergoes a change of + 3 in valence number, and each atom of chlorine a change of −1, it is evident that three atoms of chlorine must be used in order that chlorine will show as much decrease as one atom of antimony increases or, in other words, three atoms of chlorine must be used to remove three electrons from one atom of antimony Hence, we could write our equation as

$$Sb + 3\ Cl \longrightarrow (Sb^{+++} + 3\ Cl^-),$$

but for the fact that chlorine exists as molecules of Cl_2 and not as single atoms Therefore, in order that the equation will show this fact, we must double the quantity of each substance

$$2\ Sb + 3\ Cl_2 \longrightarrow 2\ (Sb^{+++} + 3\ Cl^-)$$

3. What Substances are Produced?

We cannot write any equation unless we know the substances produced, and if more than one valence, or oxidation, state of any of the elements involved are possible, we must also know which of these are represented in the original substances and in the products It is not enough to know that iron is oxidized by chlorine Before we can write the equation, we must know whether the iron ion produced is Fe^{++} or Fe^{+++}

Sometimes, the products of a reaction can

be predicted almost, if not completely, with certainty from a knowledge of the chemical properties of the substances involved. For example, several metals have but one valence number — besides 0, of course — and, therefore, there can be no uncertainty as to the changes that involve their oxidation or reduction. Calcium in its compounds always has a valence number of +2, and hence, when metallic calcium is oxidized it can form only Ca^{++} ion, and when this ion is reduced, it can form only metallic calcium. It is also helpful to remember that hydrogen always has a valence number of +1, except in a few hydrides of metals, such as LiH, in which its valence number is −1, that oxygen's valence number is −2, and that chlorine in compounds with the metals or hydrogen always has a valence number of −1.

For elements like iron that have two or more valence-states the chemist must sometimes rely upon laboratory tests to determine what substance is produced in a reaction. If one oxidizes iron by means of chlorine, bromine, iodine, or some other oxidizing agent, either Fe^{++} or Fe^{+++} is produced, and it is not always the same ion. The chemist can easily decide which ion is produced by a simple test that gives one result if the ion is Fe^{++} and another if it is Fe^{+++}. Upon adding potassium ferrocyanide, $K_4Fe(CN)_6$, to a solution containing iron ions and hydrochloric acid, a dark blue precipitate of $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ is formed if Fe^{+++} is present, a white precipitate of $Fe_2Fe(CN)_6$ forms if Fe^{++}, but no Fe^{+++}, is present. A similar dark blue precipitate of $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ is produced by adding potassium ferricyanide, $K_3Fe(CN)_6$, if Fe^{++} instead of Fe^{+++} has been formed.

When sulfur in H_2S (valence number of sulfur, −2) is oxidized, (*a*) free sulfur (valence number, 0), (*b*) sulfite ion, $SO_3^=$, or sulfur dioxide, SO_2 (valence number, +4), or (*c*) sulfate ion $SO_4^=$ or sulfur trioxide, SO_3 (valence number, +6) may be formed. If free sulfur is formed, it will appear as a solid insoluble in water. To distinguish between $SO_3^=$ and $SO_4^=$, barium chloride may be added to form a precipitate of $BaSO_3$ or $BaSO_4$. If it is the former, the precipitate will dissolve when hydrochloric acid is added, if the latter, the precipitate will not dissolve in the acid.

We may mention other simple facts that may well be kept in mind in writing equations for reactions in which changes in valence states occur.

(1) We should not expect an active metal to be produced by the reduction of its ions in the presence of water. Sodium, for example, reacts with water to form sodium hydroxide and cannot, therefore, be reduced from Na^+ to Na in an aqueous solution.

(2) We should not expect the oxide of a metal to be produced in a reaction if an acid is present. Thus, the oxidation of copper by sulfuric acid does not produce cupric oxide, CuO, because this oxide will react with the acid to produce cupric sulfate, $Cu^{++}SO_4^=$, and water. Similarly, the oxide of a nonmetal will not be produced in the presence of a hydroxide-base, such as NaOH. If chloride ion, Cl^-, for example, is oxidized in the presence of OH^- ion, it should not be expected to form free chlorine or an oxide of chlorine. Free chlorine will not be formed, because it reacts (page 335) with hydroxyl ion.

$$Cl_2 + 2\,OH^- \longrightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$$

The oxide should not be expected, for, since it is the anhydride of an acid, it will react with hydroxyl ion to form a salt, or the ions of a salt.

$$Cl_2O + 2\,OH^- \longrightarrow 2\,ClO^- + H_2O$$

Likewise, sulfur when oxidized in the presence of OH^-, or even in water, to a valence number of +6, forms not the oxide, SO_3, but the sulfate, $SO_4^=$, ion, because SO_3 is the anhydride of sulfuric acid:

$$SO_3 + 2\,OH^- \longrightarrow SO_4^= + H_2O,$$

$$\text{or}\quad SO_3 + H_2O \longrightarrow (2\,H^+ + SO_4^=)$$

In the equations that we shall consider in this chapter, information concerning the products of the reaction will be given. Later, when the student has had more experience with the chemical properties of the substances involved, he may, for many reactions, be able to determine the products of the reaction for himself.

4. The Oxidation of Copper by Sulfuric Acid

The products of this reaction are Cu^{++}, sulfur dioxide, SO_2, and water Let us first write a tentative equation, and under the elements that are oxidized and reduced let us write their valence numbers before and after the change occurs

$$\underset{0}{Cu} + H_2\underset{6}{S}O_4 \longrightarrow \underset{2}{Cu^{++}} + \underset{4}{S}O_2 + H_2O$$

Oxygen and hydrogen do not undergo any change involving their valence numbers The changes for copper and sulfur are

	Copper	Sulfur
Change in valence	0 to +2,	+6 to +4,
number per atom	gain of 2	loss of 2

Since each sulfur atom loses as much in valence number as each copper atom gains, the equation is balanced by using one atom of each, and since there is one atom of sulfur in a molecule of sulfuric acid, only one molecule of that substance is required The equation, therefore, may be allowed to remain in the tentative form that we first wrote But if we wish to indicate a sulfate ion, $SO_4^{=}$, which will go along in the solution with the Cu^{++} ion to make a complete set of the ions of cupric sulfate, one more molecule of sulfuric acid must be added on the left to supply this ion If we do this, the equation becomes

$$Cu + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow (Cu^{++} + SO_4^{=}) + SO_2 + 2\,H_2O$$

5. Oxidation of Hydrochloric Acid by Potassium Permanganate

Let us next turn to a reaction that has been used (page 328) to produce chlorine, namely the oxidation of hydrochloric acid by potassium permanganate To balance this equation we must know that manganese is reduced to Mn^{++} and that chlorine is oxidized to Cl_2 With this information before us we should be able to balance the equation Any permanganate will act in the same manner It is actually only the permanganate, MnO_4^-, ion that is involved, and we may, for the time being at least, omit the potassium ion and, for the same reason, the hydrogen ion of the hydrochloric acid

	MnO_4^-	$+Cl^- \longrightarrow$	Mn^{++}	$+ Cl_2$
Valence number	+7	−1	+2	0
Change per atom	−5	+1		
Atoms required to balance	1	5		

Therefore, we may write the equation as

$$MnO_4^- + 5\,Cl^- \longrightarrow Mn^{++} + 5\,Cl \text{ or } 2\tfrac{1}{2}Cl_2,$$

or, to show a whole number of *molecules* of chlorine, as

$$2\,MnO_4^- + 10\,Cl^- \longrightarrow 2\,Mn^{++} + 5\,Cl_2$$

The equation is not yet complete, however, because we have not shown what becomes of the oxygen in the two MnO_4^- ions Manganese, after the reaction, cannot appear as the oxide, MnO, because this is a basic oxide, and the solution contains an acid, HCl The hydrogen ions of this acid are the only substances in the entire mixture that can react with the oxygen of MnO_4^-, therefore, we must add on the left a sufficient number of H^+ ions to react with all the oxygen in two MnO_4^- ions To determine the number of H^+ ions that must be added, there are two possible procedures First, consider the difference in the charges on the left and on the right On the right the total charge is $2 \times (+2)$ or $+4$, and on the left it is $(-2) + (-10)$ or -12 To equalize these we must add 16 + charges on the left, and since each hydrogen ion has a charge of +1, 16 H^+ ions are required We can arrive at the same conclusion by noting that the 8 atoms of oxygen in the two MnO_4^- ions require 16 atoms of hydrogen and will form 8 molecules of water

Our equation now becomes

$$2\,MnO_4^- + 10\,Cl^- + 16\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{++} + 5\,Cl_2 + 8\,H_2O$$

If we wish to fill in the equation with missing ions to make complete sets with

Mn^{++}, MnO_4^-, Cl^-, and H^+ ions we may write

$$2(K^+ + MnO_4^-) + 16(H^+ + Cl^-) \longrightarrow 2(Mn^{++} + 2\,Cl^-) + 2(K^+ + Cl^-) + 5\,Cl_2 + 8\,H_2O$$

All that has been done in this final step is to add 6 Cl^- ions (2 for the potassium, K^+, ions and 2 each for the two Mn^{++} ions) on the right-hand side of the equation and the same number of Cl^- ions on the left.

6 Oxidation of Ferrous Sulfate by Sodium Dichromate

Let us next consider the oxidation of ferrous ion, Fe^{++}, to ferric ion, Fe^{+++}, by the dichromate ion, $Cr_2O_7^{=}$. As reagents we may use $FeSO_4$ and $Na_2Cr_2O_7$ The dichromate ion is converted by this reaction into chromic ion, Cr^{+++}, which is about the only change that can occur for chromium, which has only two important valence numbers, +3 and +6, in a few rare compounds it has a valence number of +2

Using the same procedure to balance the equation as in the preceding examples, we write first

	Fe^{++} +	$Cr_2O_7^{=}$ ⟶	Fe^{+++} +	Cr^{+++}
Valence number per atom	+2	+6	+3	+3
Change in valence number per atom	+1	−3		
Atoms required to balance	3	1		

Since there are two atoms of chromium in each $Cr_2O_7^{=}$ ion, it is obvious that 6 atoms of iron, or 6 Fe^{++}, must be indicated on the left and 2 Cr^{+++} ions on the right Hence,

	$6\,Fe^{++} + Cr_2O_7^{=}$ ⟶	$6\,Fe^{+++} + 2\,Cr^{+++}$
Electrical charges	(6 × 2) + (−2) = +10	(6 × 3) + (2 × 3) = +24
Number of H^+ to be added	14	

Therefore,

$$6\,Fe^{++} + Cr_2O_7^{=} + 14\,H^+ \longrightarrow 6\,Fe^{+++} + 2\,Cr^{+++} + 7\,H_2O$$

If we now add to the equation the 2 Na^+ ions for $Cr_2O_7^{=}$, 6 $SO_4^{=}$ ions for 6 Fe^{++}, and 7 $SO_4^{=}$ ions for 14 H^+ on the left, and 9 $SO_4^{=}$ ions for 6 Fe^{+++}, 3 $SO_4^{=}$ ions for 2 Cr^{+++}, and (2 Na^+ + $SO_4^{=}$) on the right we show all the ions as complete sets.

$$6(Fe^{++} + SO_4^{=}) + (2\,Na^+ + Cr_2O_7^{=}) + 7(2\,H^+ + SO_4^{=}) \longrightarrow 3(2\,Fe^{+++} + 3\,SO_4^{=}) + (2\,Cr^{+++} + 3\,SO_4^{=}) + (2\,Na^+ + SO_4^{=}) + 7\,H_2O$$

The requirement of 14 H^+ ions on the left-hand side of this equation explains why the reaction must be carried out in an acid solution As a matter of fact, $Cr_2O_7^{=}$ ion exists only in acid solution.

7. Oxidation in an Alkaline Solution

The hydroxide of chromium, when the valence number of chromium is +3, is $Cr(OH)_3$ This hydroxide reacts as an acid ($H_3CrO_3 - H_2O = HCrO_2$) with sodium hydroxide and forms sodium chromite, $NaCrO_2$ This substance is oxidized by sodium hypochlorite, NaClO, to sodium chromate, Na_2CrO_4, but only in an alkaline solution The hypochlorite ion, ClO^-, is reduced at the same time to Cl^- ion Free chlorine should not be expected as the product of the reaction (page 357), because chlorine reacts with hydroxyl ion to form Cl^- and ClO^- ions

	CrO_2^- +	ClO^- ⟶	$CrO_4^{=}$ +	$+Cl^-$
Valence number per atom	+3	+1	+6	−1
Change in valence number per atom	+3	−2		
Atoms required to balance	2	3		

	$2\,CrO_2^- + 3\,ClO^-$ ⟶	$2\,CrO_4^{=} + 3\,Cl^-$
Electrical charges	(2 × −1) + (3 × −1) = −5	(2 × −2) + (3 × −1) = −7
Negative charges to be added	2	

The negative charges required on the left are supplied by adding 2 OH^- ions

$$2\,CrO_2^- + 3\,ClO^- + 2\,OH^- \longrightarrow 2\,CrO_4^{=} + 3\,Cl^- + H_2O$$

or, $$2\,(Na^+CrO_2^-) + 3\,(Na^+ + ClO^-) + 2\,(Na^+ + OH^-) \longrightarrow 2\,(2\,Na^+ + CrO_4^{=}) + 3\,(Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

8 A Reaction in which the Same Element is both Oxidized and Reduced

When it reacts with hydroxyl ion, chlorine is reduced to chloride ion, Cl^-, and it is also oxidized to hypochlorite ion, ClO^-, in which its valence number is +1 However, we shall consider a somewhat more complicated example of a similar change, namely the conversion of sodium hypochlorite, when it is heated, into sodium chloride and sodium chlorate Let us consider only the ions containing chlorine

	$ClO^- \longrightarrow$	ClO_3^- +	Cl^-
Valence number	+1	+5	−1
Changes in	$ClO^- \longrightarrow ClO_3^-$, +4		
valence number	$ClO^- \longrightarrow Cl^-$, −2		

The loss and the gain in valence number are equalized only when 2 ClO^- ions are reduced to Cl^-, and hence it is evident that for each ClO^- ion converted into ClO_3^- two ClO^- ions must be converted into Cl^- ions Hence,

$$3\,ClO^- \longrightarrow ClO_3^- + 2\,Cl^-$$

or, $$3\,(Na^+ + ClO^-) \longrightarrow (Na^+ + ClO_3^-) + 2\,(Na^+ + Cl^-)$$

9 The Ion-Electron Method of Balancing Equations for Oxidation-Reduction Reactions

This method of balancing equations gives the same results as the method already described and is preferred by some It depends essentially upon the determination of the number of *electrons transferred* from the reducing agent to the oxidizing agent in the reaction To illustrate this method let us consider the reaction (page 359) of dichromate ion with ferrous ion

$$Cr_2O_7^{=} + Fe^{++} \longrightarrow 2\,Cr^{+++} + Fe^{+++}$$

Let us look separately at the oxidation and reduction The reduction is shown by $Cr_2O_7^{=} \longrightarrow 2\,Cr^{+++}$, and the oxidation by $Fe^{++} \longrightarrow Fe^{+++}$ Now when $Cr_2O_7^{=}$ is reduced, 14 H^+ must be added to react with the 7 atoms of oxygen to form water $Cr_2O_7^{=} + 14\,H^+ \longrightarrow 2\ Cr^{+++} + 7\,H_2O$ The net charges are +12 on the left and +6 on the right To balance these we must add 6 electrons, indicated by 6 *e*, on the left Hence, for this portion of the equation we have

$$Cr_2O_7^{=} + 14\,H^+ + 6\,e \longrightarrow 2\,Cr^{+++} + 7\,H_2O$$

Now for the other part of the equation one electron must be added on the right to balance the charges

$$Fe^{++} \longrightarrow Fe^{+++} + 1\,e$$

The two portions of the equation now show that the first half must obtain 6 electrons from the second half, which as written gives up only one Therefore, the quantities in the second half must be multiplied by 6.

$$6\,Fe^{++} \longrightarrow 6\,Fe^{+++} + 6\,e$$

If we now add the two halves of the equation and cancel out 6 *e*, which occur on both sides, we obtain

$$6\,Fe^{++} + Cr_2O_7^{=} + 14\,H^+ \longrightarrow 2\,Cr^{+++} + 6\,Fe^{+++} + 7\,H_2O$$

Let us balance by the same method the equation (page 359) for the oxidation of CrO_2^- to $CrO_4^{=}$ by ClO^- in the presence of OH^-

Oxidation $CrO_2^- \longrightarrow CrO_4^{=}$

Two oxygen atoms are required to form $CrO_4^{=}$, since CrO_2^- contains but two, and 2 OH^- will be required to provide them However, we need some oxygen left over to form water with the hydrogen of the OH^- ions, hence we must use more than 2 OH^- Three OH^- ions will not do, because this would give three atoms of hydrogen and only one of oxygen Four OH^- ions must be used, because they will provide oxygen

atoms to change CrO_2^- to $CrO_4^=$ and also two to form water with the four atoms of hydrogen Hence,

$$CrO_2^- + 4\ OH^- \longrightarrow CrO_4^= + 2\ H_2O + 3\ e$$
$$\text{Charges } -5 \qquad\qquad -2$$

Three electrons must be added on the right to balance the charges

Reduction $ClO^- \longrightarrow Cl^-$

The oxygen atom of the ClO^- ion must be taken care of in some way, and the only way in which this can be done in an alkaline solution is by means of a molecule of water with which it will form 2 OH^- ions For this half of the equation we may write

$$ClO^- + H_2O + 2\ e \longrightarrow Cl^- + 2\ OH^-$$

Two electrons are required to balance the charges This half of the equation requires two electrons and the first half provides three Hence, to balance one half against the other, we multiply the second half by three and the other half by 2, add, and cancel out the electrons

$$\begin{array}{l} 2\ CrO_2^- + 8\ OH^- \rightarrow CrO_4^- + 4\ H_2O + 6\ e \\ 3\ ClO^- + 3\ H_2O + 6\ e \rightarrow 3\ Cl^- + 6\ OH^- \\ \hline 2\ CrO_2^- + 2\ OH^- + 3\ ClO^- \rightarrow 2\ CrO_4^= + 3\ Cl^- + H_2O \end{array}$$

OXIDIZING AND REDUCING AGENTS

10 The Relative Oxidizing and Reducing Powers of Different Substances

On several occasions in early chapters we have referred to the different degrees of attraction that atoms of different elements have for electrons The large atoms of the alkali metals large as compared to atoms of other elements in the same periods as themselves possess relatively weak attraction for their valence electron and, therefore, they are readily converted into positive ions, i e, they are very active reducing agents Atoms of the halogens, on the other hand, have strong attraction for electrons, and therefore, acting as oxidizing agents, they remove electrons from other atoms and become negative ions Since oxidation and reduction involve losses of electrons by some atoms and acquisitions by others, it should be possible to arrange the elements in a table according to their relative attraction for electrons and, therefore, according to their oxidizing and reducing powers Such a table can be determined by more accurate methods, but at least a satisfactory comparison can be made by determining other elements that each element will replace from their compounds For example, iron will replace copper from a solution containing Cu^{++} ions, hence copper must have more attraction for electrons than iron, because an atom of copper removes two electrons in this reaction from each atom of iron.

$$Fe + Cu^{++} \longrightarrow Cu + Fe^{++}$$

Therefore, when copper and iron are listed in the order of their powers or strengths as reducing agents, iron should be placed above copper, and when listed as oxidizing agents cupric ion comes before ferrous ion

Chlorine replaces iodine from solutions containing I^- ions, hence chlorine atoms must possess stronger attraction for electrons than iodine:

$$Cl_2 + 2\ I^- \longrightarrow I_2 + 2\ Cl^-$$

Therefore, in a list of oxidizing agents chlorine is placed above iodine Of the two ions Cl^- and I^-, the latter is more easily oxidized to the free element and therefore is the stronger reducing agent Sulfuric acid will oxidize I^- to I_2, for example, but it does not oxidize Cl^-

By similar comparisons, and by studying the effects of different oxidizing agents upon the same reducing agents, we can compile a list in which many substances, in addition to the metals, the non-metals, and their ions, are arranged in the order of their oxidizing and reducing powers Table 18 includes many of the common oxidizing and reducing agents arranged in this manner For the elements we can predict the order on the basis of the atomic radii of their atoms, their

ionization potentials, and the number of electrons in the outermost shells of the ions (page 54, see also page 269)

TABLE 18

Some of the Common Oxidizing Agents Arranged in the Order of Their Strengths*

Fluorine
Ozone
Cobaltic chloride, $CoCl_3$
Hypochlorous acid, $HClO$
Potassium chlorate, $KClO_3$
Lead dioxide, PbO_2
Potassium permanganate, $KMnO_4$
Potassium dichromate, $K_2Cr_2O_7$
Nitric acid, concentrated
Chlorine
Sulfuric acid, concentrated and hot
Oxygen
Sodium iodate, $NaIO_3$
Bromine
Silver ion, Ag^+
Ferric choride, $FeCl_3$, and other ferric salts
Iodine
Sulfur
Stannic chloride, $SnCl_4$

* This list is not complete, nor are the positions of the different substances very definite. Changes in concentration, temperature, and other conditions sometimes cause changes in the relative oxidizing actions of different substances and, therefore, changes in the order of the positions in this list. The concentration of acid that is present in a mixture in which the oxidizing agent reacts is very often an important factor in determining the oxidizing strength of a substance and, also, in determining the extent to which the same substance is reduced. The effect of the acid is particularly noticeable in the action of lead dioxide, nitric acid, potassium permanganate, and potassium dichromate.

11 Speed of Oxidation

The speed with which one substance oxidizes another is no true measure of the oxidizing power of that substance. Speed depends upon many factors (page 80) that do not enter into the determination of oxidizing power. Chlorine, for example, has greater oxidizing power than iodine (page 341), because iodine oxidizes iron only to Fe^{++} ion, whereas chlorine oxidizes it to Fe^{+++}. The speed with which iron is oxidized by iodine, however, may be greater than that of the action of chlorine upon iron, i.e., more iron may be oxidized in the same time by iodine, but it is not oxidized as far.

Review Exercises

1 Using the method illustrated on pages 358-360, balance the following equations

a $Sn + Cl_2 \longrightarrow SnCl_4$

b $H_2S + O_2 \longrightarrow H_2O + S$.

c $AlCl_3 + Na \longrightarrow NaCl + Al$

d $(Fe^{+++} + 3\,Cl^-) + H_2S \longrightarrow (Fe^{++} + 2\,Cl^-) + (H^+ + Cl^-) + S$

e $(K^+ + MnO_4^-) + H_2S + (2\,H^+ + SO_4^=) \longrightarrow (2\,K^+ + SO_4^=) + (Mn^{++} + SO_4^=) + S + H_2O$

f $(2\,K^+ + Cr_2O_7^=) + (H^+ + Cl^-) \longrightarrow (K^+ + Cl^-) + (Cr^{+++} + 3\,Cl^-) + Cl_2 + H_2O$

2 In each of the reactions of (1) name the oxidizing agent and the reducing agent.

3 What weight of chlorine is required to liberate 10 g of iodine from sodium iodide?

4 Chlorine can be produced by the action of hydrogen chloride upon potassium permanganate. What is the maximum quantity of chlorine that can be produced from 13 g of potassium permanganate by this reaction?

5 In the following reactions what elements are oxidized and what substances act as the oxidizing agents?

a $Br_2 + H_2O \longrightarrow (H^+ + Br^-) + HBrO$

b $Cl_2 + (Ni^{++} + 2\,Br^-) \longrightarrow (Ni^{++} + 2\,Cl^-) + Br_2$

c $2\,(Fe^{+++} + 3\,Cl^-) + 3\,H_2S \longrightarrow 2\,FeS + S + 6\,(H^+ + Cl^-)$

d $Zn + 2\,(Na^+ + OH^-) \longrightarrow (2\,Na^+ + ZnO_2^=) + H_2$

e. $2\,(H^+ + NO_3^-) + 6\,(H^+ + Cl^-) \longrightarrow 3\,Cl_2 + 2\,NO + 4\,H_2O$

6 What changes in valence numbers occur in each of the equations of (5)?

7 What are the valence numbers of the underlined elements in $\underline{C}O_3^=$, $\underline{P}O_4^{\equiv}$, $\underline{Si}O_3^=$, $\underline{Cr}O_2^-$, $\underline{N}O_3^-$, $\underline{B}O_3^{\equiv}$, $\underline{As}O_4^{\equiv}$, and $\underline{Mn}O_4^=$?

8 Balance the following equations by any of the methods discussed in this chapter

a $(K^+ + MnO_4^-) + SO_2 + H_2O \longrightarrow (2\,H^+ + SO_4^=) + (Mn^{++} + SO_4^=) + (2\,K^+ + SO_4^=)$

b $CuO + NH_3 \longrightarrow Cu + N_2 + H_2O$

c $(Fe^{++} + SO_4^=) + (H^+ + NO_3^-) + (2\,H^+ + SO_4^=) \longrightarrow (2\,Fe^{+++} + 3\,SO_4^=) + N_2O_3 + H_2O$

d. $(K^+ + IO_3^-) + (K^+ + I^-) + (H^+ + Cl^-) \longrightarrow$
$(K^+ + Cl^-) + I_2 + H_2O$

e. $(Cu^{++} + SO_4^=) + (K^+ + I^-) \longrightarrow$
$CuI\downarrow + (2\,K^+ + SO_4^=) + I_2$

f. $(Ba^{++} + 2\,BrO_3^-) + H_3AsO_3 \longrightarrow$
$(Ba^{++} + 2\,Br^-) + H_3AsO_4$

g. $(H^+ + NO_3^-) + Cu \longrightarrow$
$(Cu^{++} + 2\,NO_3^-) + NO + H_2O$

h. $(H^+ + Cl^-) + (H^+ + NO_3^-) \longrightarrow$
$HClO + NO + H_2O$

i. $NaBrO_3 + C \longrightarrow NaBr + CO_2$

j. $(2\,H^+ + SO_4^=) + (Na^+ + I^-) \longrightarrow$
$H_2O + SO_2 + I_2 + (2\,Na^+ + SO_4^=)$

References for Further Reading

Balancing Oxidation-Reduction Equations
J. Chem. Ed. 3, 1305 (1926), 4, 1021, 1159 (1927), 6, 1136 (1929), 12, 189 (1935), *Sch. Sci. and Math.*, 41, 419 (1941)

25

THE OXYGEN COMPOUNDS OF THE HALOGENS

Chlorine, though formerly called an acid, possesses no acid properties Its strong affinity for the metals is sufficient proof that it is not an acid, for chemists are not acquainted with any instance of direct combination between an acid and a metal

TURNER, "THE NATURE OF CHLORINE," 1828

1. Introduction

Oxygen compounds of all four halogens are known In addition to their oxides chlorine, bromine, iodine, and possibly fluorine form oxygen acids, such as $HClO_3$, at least in aqueous solution, and salts of these acids, e g , $KClO_3$ Some of the salts are important substances, but the oxides are of little importance

The oxides of chlorine are Cl_2O, Cl_2O_6, ClO_2, and Cl_2O_7, of bromine, Br_2O, Br_3O_8, and BrO_2, of iodine, I_2O_4, I_4O_9, and I_2O_5, and for fluorine, two oxygen compounds have been prepared, F_2O and F_2O_2 The oxygen acids of the halogens and their anhydrides, some of which are only hypothetical substances, are listed in Table 19

PREPARATION AND PROPERTIES OF THE OXIDES OF CHLORINE

2. Chlorine Monoxide (Cl_2O)

Chlorine monoxide is a yellow gas, which explodes violently, condenses to a liquid at about 4°, and reacts with water to form hypochlorous acid It can be prepared by distilling a solution

TABLE 19

The Oxygen Acids of the Halogens *

Anhydride	Name	Formula	Name
Cl_2O	Chlorine monoxide	$HClO$	Hypochlorous acid
(Cl_2O_3)	Chlorine trioxide	$HClO_2$	Chlorous acid
(Cl_2O_5)	Chlorine pentoxide	$HClO_3$	Chloric acid
Cl_2O_7	Chlorine heptoxide	$HClO_4$	Perchloric acid
Br_2O	Bromine monoxide	$HBrO$	Hypobromous acid
(Br_2O_5)	Bromine pentoxide	$HBrO_3$	Bromic acid
(I_2O)	Iodine monoxide	HIO	Hypoiodous acid
I_2O_5	Iodine pentoxide	HIO_3	Iodic acid
(I_2O_7)	Iodine heptoxide	HIO_4	Periodic acid
		H_5IO_6	Periodic acid
F_2O	Fluorine monoxide or Oxygen fluoride	$(HFO?)$	Hypofluorous acid

* The compounds enclosed in parentheses are hypothetical only, or they are so unstable that they exist only momentarily as intermediate steps in the formation or decomposition of other compounds.

of hypochlorous acid (HClO) under reduced pressure, or by passing chlorine over mercuric oxide

$$2\,Cl_2 + 2\,HgO \longrightarrow Hg_2OCl_2 + Cl_2O$$

A portion of the chlorine is oxidized in this reaction to a positive valence of 1 in Cl_2O, and a portion is reduced to a negative valence of 1 in Hg_2OCl_2

3. Chlorine Dioxide (ClO_2)

Chlorine dioxide is a yellow gas, which decomposes explosively into chlorine and oxygen, condenses to a liquid at about 10°, and reacts with water to give both chlorous and chloric acids

$$2\,ClO_2 + H_2O \longrightarrow HClO_2 + HClO_3$$

This behavior indicates that chlorine dioxide is a mixed anhydride, it acts as if it consists of both Cl_2O_3 and Cl_2O_5

$$Cl_2O_3 + Cl_2O_5 \longrightarrow 4\,ClO_2$$

It is produced by the action of chlorine upon dry sodium chlorite, $NaClO_2$

$$NaClO_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,NaCl + 2\,ClO_2.$$

Whenever a chlorate is treated with a strong acid, such as sulfuric, chloric acid is liberated and then quickly decomposes

$$2\,KClO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,HClO_3 + K_2SO_4$$
$$3\,HClO_3 \longrightarrow HClO_4 + 2\,ClO_2 + H_2O$$

The chlorine dioxide then decomposes, explosively if the mixture is slightly warmed

$$2\,ClO_2 \longrightarrow Cl_2 + 2\,O_2$$

Because of the violence attending this reaction, it is very dangerous to add sulfuric acid, or any other strong acid, to a solid chlorate or any material likely to contain a chlorate Chlorine dioxide, greatly diluted with air, is now used as a bleaching agent for flour and certain fabrics

4. Chlorine Heptoxide (Cl_2O_7)

Chlorine heptoxide is a colorless, oily liquid which explodes violently when heated or when jarred roughly It is more stable than the other oxides of chlorine and at low temperatures can be brought into contact with easily oxidizable materials, such as phosphorus, without immediate reactions occurring. It is the anhydride of perchloric acid ($HClO_4$) and can be prepared by removing the water from this acid by means of phosphorus pentoxide (P_4O_{10})

$$4\,HClO_4 + P_4O_{10} \longrightarrow 4\,HPO_3 + 2\,Cl_2O_7$$

THE OXYGEN ACIDS OF CHLORINE AND THEIR SALTS

5 Hypochlorous Acids and the Hypochlorites

In discussing the properties of chlorine (page 334) we have already learned that the element reacts with water to form both hydrochloric and hypochlorous acids

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow (H^+ + Cl^-) + HClO$$

This reaction is reversible, hence, the hydrochloric acid must be removed without affecting the hypochlorous acid if the latter is to be produced in any considerable quantity This may be done by adding powdered limestone, or calcium carbonate, with which the hydrogen chloride reacts readily, to the water into which the chlorine is passed Hydrochloric acid reacts with calcium carbonate (page 301), but hypochlorous acid, which is very weak, does not If the solution resulting from this treatment is distilled, a dilute solution of hypochlorous acid is obtained as the distillate It may also be prepared, in a similar state, by distilling a mixture containing dilute sulfuric acid, sodium chloride, and sodium hypochlorite In the dilute acid solution, sodium hypochlorite is converted into the weak acid, HClO, and $NaHSO_4$.

$$(Na^+ + ClO^-) + (2\,H^+ + SO_4^{=}) \longrightarrow (Na^+ + HSO_4^-) + HClO$$

while the sodium chloride is not affected Pure, dry hypochlorous acid has not been prepared, owing to its extremely unstable nature The acid is known only in solution

The mixture of sodium chloride and sodium hypochlorite which is mentioned in the paragraph above can be prepared by passing chlorine into a cold solution of sodium hydroxide We may think of the reaction as proceeding, first, as indicated

above for chlorine and water, and secondly, as a reaction in which the base neutralizes the two acids

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow \left\{\begin{matrix} H^+ + Cl^- \\ HClO \end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix} Na^+ + OH^- \\ Na^+ + OH^- \end{matrix}\right\} \longrightarrow \left\{\begin{matrix} Na^+ + Cl^- \\ Na^+ + ClO^- \end{matrix}\right\} + 2\ H_2O$$

These equations may be combined as follows

$$Cl_2 + 2\ (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (Na^+ + Cl^-) + (Na^+ + ClO^-) + H_2O$$

The neutralization of the acids causes the reaction between chlorine and water to run almost completely to the right, and all of the chlorine may be consumed if sufficient sodium hydroxide is added

The solution that contains sodium chloride and sodium hypochlorite is called *Javelle water* When a solution containing a small concentration of hydrogen ion — a dilute solution of a strong acid or a more concentrated solution of a weak acid — is added to this solution, hypochlorous acid is liberated again

$$(Na^+ + ClO^-) + (H^+ + HSO_4^-) \longrightarrow (Na^+ + HSO_4^-) + HClO$$

Since hydrochloric acid exists in solution almost entirely as ions, the hydrogen ions that are added do not combine with chloride ions to form molecules of HCl On the other hand, hypochlorous acid — a weak acid — exists largely as molecules of HClO; it does not form many ions Hence, when hydrogen and hypochlorite ions, ClO^-, are brought together in the same solution, they combine to form molecules of the acid If a more concentrated solution of a strong acid is added — supplying a large number of hydrogen ions — the ions of hydrochloric acid and molecules of hypochlorous acid react to form chlorine and water This reaction is the reverse of the one between chlorine and water To show that the reaction is reversible, we can write it, using two arrows, as follows.

$$(H^+ + Cl^-) + HClO \rightleftarrows Cl_2 + H_2O$$

In the presence of substances which are readily oxidized, hypochlorous acid reacts as follows

$$HClO \longrightarrow HCl + (O)$$

The oxygen is liberated in the atomic form, which is sometimes called the *nascent* state — the state of "being born" This oxygen is a much more vigorous oxidizing agent than ordinary gaseous oxygen for two reasons (1) The dissociation of the oxygen molecule (O_2) is an endothermic reaction requiring energy to bring it about, whereas nascent oxygen is already in the dissociated state, (2) the decomposition of hypochlorous acid, which produces nascent oxygen, is exothermic and hence, instead of requiring energy, actually liberates energy which may be instrumental in promoting the oxidizing action of the oxygen which is liberated The bleaching action of chlorine and the fact that water is required for this bleaching action are explained by this reaction When hypochlorous acid decomposes in the sunlight and in the absence of oxidizable materials, ordinary gaseous oxygen (O_2) is produced, or the acid may decompose to some extent to form chlorine monoxide

When solutions containing hypochlorous acid or a hypochlorite, such as NaClO, are heated, chloric acid or a chlorate is produced

$$3\ HClO \longrightarrow HClO_3 + 2\ HCl$$

$$3\ (Na^+ + ClO^-) \longrightarrow (Na^+ + ClO_3^-) + 2\ (Na^+ + Cl^-)$$

or,

$$3\ ClO^- \longrightarrow ClO_3^- + 2\ Cl^-$$

A portion of the chlorine is reduced to a negative valence number of 1, Cl^-, and a portion is oxidized to a positive valence number of 5, ClO_3^- Potassium chlorate can be produced in the same manner as sodium chlorate if potassium hydroxide is substituted for sodium hydroxide in neutralizing the acids formed when chlorine and water react

A solution containing sodium chloride and sodium hypochlorite may be prepared, also, by electrolyzing a solution of sodium chloride under conditions which allow the chlorine that is liberated at the anode to react with the sodium hydroxide that collects around the cathode This is the opposite of the condition which we strive to obtain when we wish to prepare chlorine and pure sodium hydroxide by the same process

When the chlorine is allowed to react with sodium hydroxide, the reactions are the same as when chlorine is bubbled through a solution of sodium hydroxide Mixing is secured by using a stirrer in the solution during electrolysis. Low temperatures are used to prevent the formation of chlorates.

6. Uses of Sodium Hypochlorite

Sodium hypochlorite, usually as a solution containing sodium chloride, has several uses It is employed extensively to remove (by oxidation) the ill-smelling compounds of sulfur which are often found in gasoline and kerosene It is used still more extensively in the bleaching of certain kinds of cloth The bleaching process is shown in Figure 177 The cloth which is to be bleached is first passed over rollers and through a solution of sodium hydroxide or lime water (calcium hydroxide) The cloth then passes continuously into a tank containing a dilute solution of an acid, which neutralizes the excess of the base, and next into a solution of sodium hypochlorite or a suspension of "bleaching powder" which is, in part (page 368), calcium hypochlorite The cloth is next treated with an acid again, this time to react with the hypochlorite and to liberate hypochlorous acid, which is the substance responsible for the bleaching action The excess of chlorine and hypochlorous acid must be removed to prevent them from weakening the cloth, which, therefore, is passed through a tank containing an "antichlor" A solution of sodium thiosulfate is often used for this purpose This step converts the chlorine into sodium chloride The cloth is then washed in water and passed through a drying chamber in which heated air is circulated Javelle water is used in some laundries to bleach discolorations that are not removed by the usual procedure Certain kinds of cloth, such as cotton, are not much affected by the hypochlorite and may be washed in a solution containing a moderate amount of this substance without any appreciable injury to the fabric Wool and silk are rapidly weakened and soon destroyed by the same solution Small containers of a solution of sodium hypochlorite and sodium chloride are sold under trade names for use in laundry work in the home The Javelle water which they contain is usually prepared by the electrolysis of a sodium chloride solution It should not be used in laundering wool and silk fabrics

Solutions of hypochlorites, usually a solution of sodium chloride and sodium hypochlorite, are sold under various names as antiseptics If freshly prepared, or if the hypochlorite is stabilized in some manner, they are among the best of the substances used for this purpose Because it is important that they contain no injurious ingredients, such as sodium hydroxide, they must be carefully prepared The well-known Carrel-Dakin solution, an antiseptic of this kind, was introduced and widely adopted during the first World War in treating wounds It proved decidedly more effective than former

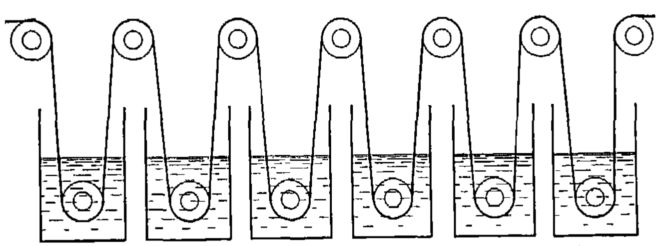
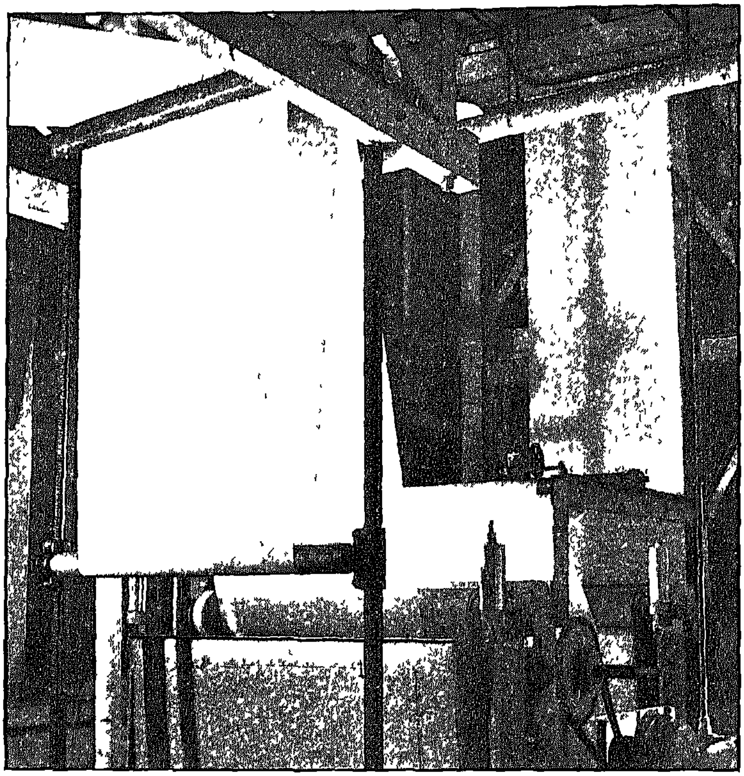


Figure 177 The Bleaching of Cloth by Means of a Solution of Sodium Hypochlorite or Bleaching Powder



Courtesy of du Pont Company

Figure 178 Bleaching Cloth
Pure white fabric emerges from the final washing operation at the end of a continuous bleaching process

methods of treatment and was the means of saving the lives of many men who otherwise would have died from the results of infection

7. Bleaching Powder

When chlorine is passed over slightly moist calcium hydroxide, a substance commonly called bleaching powder is produced When mixed with water, this substance produces a solution containing calcium, Ca^{++}, chloride, Cl^-, and hypochlorite ion, ClO^- It is assigned, therefore, the formula $CaCl(ClO)$

When bleaching powder is mixed with water, and the mixture is acidified with a strong acid, such as sulfuric, the ions of hydrochloric acid and molecules of hypochlorous acid are produced in the solution

$$(Ca^{++} + Cl^- + ClO^-) + (2\,H^+ + SO_4^{=}) \longrightarrow (H^+ + Cl^-) + HClO + CaSO_4 \downarrow$$

The two acids then react to liberate chlorine (page 366)

When it is exposed to the air, bleaching powder reacts with carbonic acid to liberate only hypochlorous acid, the few hydrogen ions supplied by the weak carbonic acid are used to form molecules of the weak acid HClO, and the number remaining is too small to be considered, along with chloride ions, as hydrochloric acid

$$2\,(Ca^{++} + Cl^- + ClO^-) + H_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + (Ca^{++} + 2\,Cl^-) + 2\,HClO$$

Javelle water can be produced by treating a suspension of bleaching powder in water with sodium carbonate·

$$(Ca^{++} + Cl^- + ClO^-) + (2\,Na^+ + CO_3^{=}) \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + (Na^+ + Cl^-) + (Na^+ + ClO^-).$$

The calcium carbonate is only slightly soluble and can be removed by filtration, leaving a fairly pure solution of the two sodium salts. This reaction is sometimes used to produce the Javelle water used in laundries and as an antiseptic or disinfectant.

Bleaching powder is made from inexpensive raw materials, is easily manufactured, can be transported readily, and its chlorine can be liberated easily whenever required. It usually contains about 36 per cent of available chlorine. It must be transported and stored in air-tight containers to prevent its reaction with the carbon dioxide and the moisture of the air. A product called *high test hypochlorite*, or H T H, that contains almost all of its chlorine in an available form is now used for some purposes in place of ordinary bleaching powder. It is essentially calcium hypochlorite, $Ca(ClO)_2$, but as it is usually sold it is mixed with slaked lime so that its available chlorine content is reduced to about 60 per cent.

Bleaching powder is sometimes called "chloride of lime," but this name cannot correctly be applied to this substance, which is as much a hypochlorite as it is a chloride.

8. Chlorous Acid and Its Salts

Until recently, chlorites have been of little importance. Sodium chlorite, $NaClO_2$, however, is now produced and used commercially in large quantities as a bleaching agent for certain kinds of cotton cloth, rayon, and other fabrics that are weakened materially when they are bleached by a hypochlorite. Sodium chlorite is produced commercially by a series of rather complicated reactions that we shall not attempt to describe in full. Chlorine dioxide is first produced by a reaction between calcium chlorate and hydrochloric acid. The dioxide then reacts with sodium hydroxide, calcium hydroxide, and carbon. The two products are calcium carbonate, which precipitates, and sodium chlorite, which is recovered by evaporation and crystallization.

The acid exists only in solution. Chlorine dioxide reacts with water to form both chlorous and chloric acids (page 365). If sodium hydroxide is added to the solution, and the solution is evaporated, a mixture of sodium chlorate and sodium chlorite is obtained.

$$\begin{matrix} HClO_2 \\ HClO_3 \end{matrix} + 2\,(Na^+ + OH^-) \longrightarrow \begin{matrix} Na^+ + ClO_2^- \\ Na^+ + ClO_3^- \end{matrix} + 2\,H_2O$$

9. Chloric Acid and Its Salts

Chloric acid is produced, in the form of a dilute solution, when a solution of barium chlorate is treated with sulfuric acid.

$$(Ba^{++} + 2\,ClO_3^-) + (2\,H^+ + SO_4^{=}) \longrightarrow BaSO_4 \downarrow + 2\,HClO_3$$

The quantity of sulfuric acid added is the exact amount required to react with the quantity of barium chlorate present. If this procedure is followed carefully, the resulting solution will not contain any excess of sulfuric acid. The barium sulfate is only slightly soluble and can be removed by filtration. The dilute solution of chloric acid can be concentrated to 40 per cent of $HClO_3$ if the solution is evaporated at a lower temperature than 40° C. This is possible if the solution is heated under very low pressure or is placed in a vacuum desiccator over concentrated sulfuric acid. Chloric acid can also be prepared by moderately heating a solution of hypochlorous acid (page 366).

Chloric acid is a colorless liquid. It is more stable than hypochlorous acid, but when it is slightly heated it decomposes violently to form chlorine dioxide. It is consequently a very active oxidizing agent, but because of its unstable character the pure acid cannot be prepared for such uses. A piece of paper that is dipped into the 40 per cent solution of chloric acid ignites spontaneously. In an acidified solution of a chlorate we may assume that chloric acid is

liberated temporarily and serves as the oxidizing agent

Potassium chlorate is the most important salt of the acid. It is prepared in several ways (1) It is sometimes made by passing chlorine into a hot concentrated solution of potassium hydroxide In accordance with the reactions already discussed (page 365) chlorine reacts with water to form HCl and HClO, these acids are then neutralized by the base to form the salts KCl and KClO The latter (KClO) is converted into potassium chloride and potassium chlorate at the elevated temperature of the solution

$$3\,(K^+ + ClO^-) \longrightarrow (K^+ + ClO_3^-) + 2\,(K^+ + Cl^-).$$

When the solution is partially evaporated and allowed to cool, crystals of potassium chlorate form and can be separated from the solution by filtering or by decantation (pouring off the clear solution from the crystals) Unless the evaporation is carried too far, the potassium chloride, which is more soluble than the potassium chlorate, remains in the solution The potassium chlorate is purified by recrystallization (2) A more economical process for making potassium chlorate starts with potassium chloride, which is dissolved in water and electrolyzed The reactions that occur are the same as those in the process previously described, they are made possible by allowing the potassium hydroxide and chlorine, which are the direct products of the first reaction, to mix The electrolysis is carried out at about 90° and between inert electrodes which are placed fairly close together so that the substances formed at the two electrodes will have a better opportunity to react The solution, which contains potassium chlorate and potassium chloride, is withdrawn from the cell when it contains a few per cent of potassium chlorate It is cooled to allow the potassium chlorate to crystallize, and the solution, which is separated from the crystals, is heated to the required temperature and returned to the cell There is consequently no loss in the process

(3) Potassium chlorate is also prepared from calcium chlorate The latter is first prepared by passing chlorine into a moderately hot suspension of calcium hydroxide in water

$$6\,(Ca^{++} + 2\,OH^-) + 6\,Cl_2 \longrightarrow (Ca^{++} + 2\,ClO_3^-) + 5\,(Ca^{++} + 2\,Cl^-) + 6\,H_2O$$

Potassium chloride is then added and reacts with the calcium chlorate to form calcium chloride and potassium chlorate; the latter, which is only slightly soluble, is recovered by crystallization, and the calcium chloride, which is very soluble, remains in the solution The calcium chloride has little value and cannot be returned to the process to be used again, hence, all the chlorine of the potassium chloride and five sixths of that added as free chlorine is wasted

Potassium chlorate is a white crystalline substance containing no "water of crystallization" It is sufficiently stable so that it does not decompose spontaneously at ordinary temperatures, but if it is mixed with any easily oxidized substance, such as charcoal dust, and ground to a powder in a mortar, it may explode violently It is consequently a vigorous oxidizing agent in the dry state, when melted, and in solution A splinter of wood or a bit of sawdust dropped into melted potassium chlorate burns very vigorously When it is heated at moderate temperatures, slightly above its melting point, potassium chlorate decomposes into potassium chloride and oxygen

$$2\,KClO_3 \longrightarrow 2\,KCl + 3\,O_2$$

This decomposition is strongly catalyzed by manganese dioxide If it is heated at lower temperatures and if the evolution of oxygen is avoided, potassium chlorate may be changed into potassium perchlorate

$$4\,KClO_3 \longrightarrow 3\,KClO_4 + KCl$$

At moderate temperatures, both of these reactions proceed simultaneously and independently

Potassium chlorate is used in the manufacture of matches and fireworks Explosive

mixtures of the chlorate with easily oxidized substances, such as charcoal, sugar, or sulfur, may be prepared but are of little practical value because they are extremely unsafe, even as explosives *Cheddite* is one explosive, however, which contains potassium chlorate In chemical manufacturing, potassium chlorate is used as an oxidizing agent A solution of potassium chlorate is sometimes used in treating throat infections, and it has been used in some kinds of tooth paste Its use as a laboratory source of oxygen has already been discussed (page 67)

10. Perchloric Acid and the Perchlorates

The anhydride of perchloric acid ($HClO_4$) is Cl_2O_7 A solution of the acid may be prepared by treating barium perchlorate with sulfuric acid and filtering off the insoluble barium sulfate It may also be prepared from other perchlorates and by the action of certain other acids If hydrogen chloride is passed through a solution that is saturated with sodium perchlorate, sodium chloride is precipitated and a solution of perchloric acid is formed

$$(Ba^{++} + 2\,ClO_4^-) + (2\,H^+ + SO_4^=) \longrightarrow BaSO_4 \downarrow + 2\,(H^+ + ClO_4^-)$$

$$(Na^+ + ClO_4^-) + (H^+ + Cl^-) \longrightarrow NaCl \downarrow + (H^+ + ClO_4^-)$$

Chloric acid, when heated, forms perchloric acid, chlorine dioxide, and water

$$3\,HClO_3 \longrightarrow HClO_4 + 2\,ClO_2 + H_2O$$

From any of these solutions perchloric acid may be obtained, in the form of a more concentrated solution, by evaporation under reduced pressure Even the anhydrous acid may be prepared, since it is fairly stable at temperatures below 90° The acid may be distilled at 40°, under a pressure of about 55 mm , without any decomposition The pure acid decomposes explosively when heated very strongly and sometimes explodes spontaneously in storage For this reason it is usually supplied and used as a 60 or 70 per cent solution It is a strong oxidizing agent as shown by the immediate ignition of wood or paper with which it comes in contact It is less vigorous, however, in its oxidizing action than chloric acid It does not oxidize hydrogen chloride in a cold solution, and it does not affect many other substances that are vigorously attacked by chloric acid In addition to the anhydrous acid, perchloric acid is known as two hydrates called oxonium and dioxonium perchlorate, OH_3ClO_4 and $O_2H_5ClO_4$, still other less well-known and less important hydrates also exist

Perchloric acid, in 60 per cent solution, is used in analytical procedures to detect and also to determine the quantity of potassium in samples of materials that contain this element This use of perchloric acid is based upon the slight solubility of potassium perchlorate, as compared with the solubilities of other perchlorates and other potassium salts Perchloric acid is one of the strongest of all acids, comparing favorably in this respect with hydrochloric and nitric acids

Potassium perchlorate is the most important of the salts of perchloric acid It is prepared by carefully heating potassium chlorate (page 370) It may also be prepared by the electrolysis of a solution of potassium chloride If the solution is moderately heated, potassium chlorate is formed, and if electrolysis is allowed to proceed for a longer period of time, the chlorate is oxidized to the perchlorate When heated strongly, potassium perchlorate acts similarly to the chlorate

$$KClO_4 \longrightarrow KCl + 2\,O_2$$

The perchlorates are active oxidizing agents but are considerably less vigorous in their action than the chlorates Potassium perchlorate is used in the manufacture of matches, fireworks, and explosives Anhydrous barium perchlorate and magnesium perchlorate are excellent dehydrating agents and are supplied, usually as a mixture of the two salts, for this use

11. Oxygen Acids of Bromine and Their Salts

Two oxygen acids of bromine and their salts

are fairly familiar substances These are hypobromous acid (HBrO) and bromic acid ($HBrO_3$) Aqueous solutions of these acids and their sodium or potassium salts are prepared in the same way as the corresponding compounds of chlorine Bromine shows less tendency than chlorine to react with water, but in the presence of a base the reaction is almost complete

$$Br_2 + 2\,(Na^+ + OH^-) \longrightarrow (Na^+ + Br^-) + (Na^+ + BrO^-) + H_2O$$

The acids cannot be prepared in the pure states because of their instability Bromic acid may be prepared in solution by the action of strong oxidizing agents, such as hypochlorous or chloric acids, upon bromine The properties of the acids and their salts are similar to those of the corresponding compounds of chlorine They are not much used, however, because of the relatively slight availability of bromine as compared with chlorine

12 Oxygen Acids of Iodine and Their Salts

Although iodine reacts only slightly with water, the reaction is almost complete in the presence of sodium or potassium hydroxide Sodium hypoiodite is first formed, but in a warm solution is quickly converted into the iodate The reactions are of the same character as those which involve chlorine Iodic acid can be prepared by treating iodine, suspended in water, with chlorine. The latter reacts with the water to form hypochlorous acid, which then oxidizes iodine to iodic acid

$$5\,HClO + H_2O + I_2 \longrightarrow 2\,HIO_3 + 5\,(H^+ + Cl^-)$$

Nitric acid also oxidizes iodine to iodic acid If the solution resulting from the oxidation of iodine is evaporated, crystals of iodic acid separate The crystals of the acid are stable at ordinary temperatures If heated to 175° –200°, water is expelled and the anhydride (I_2O_5) is left In aqueous solution iodic acid is a somewhat less active oxidizing agent than chloric and bromic acids

Sodium iodate is the most important salt of iodic acid It is found in the deposits of sodium nitrate in South America (page 340). It may be prepared by the action of sodium chlorate upon iodine

$$2\,(Na^+ + ClO_3^-) + I_2 \longrightarrow 2\,(Na^+ + IO_3^-) + Cl_2.$$

The iodates and iodic acid have limited uses as reagents in the chemical laboratory, and the former have some slight use in medicine The anhydride of iodic acid (I_2O_5) is used in the detection of carbon monoxide

There are several acids to which the name periodic may be applied All of these may be considered as derived from the anhydride, I_2O_7, which the different acids combine with any number of molecules of water from one to seven The acid formed by the reaction of I_2O_7 and seven molecules of water corresponds to what might be called the hydroxide, $I(OH)_7$

$$I_2O_7 + 7\,H_2O \longrightarrow 2\,H_7IO_7$$

This acid and its salts are not known definitely to exist The best-known salts are derivatives of H_5IO_6,

$$I_2O_7 + 5\,H_2O \longrightarrow 2\,H_5IO_6$$

and metaperiodic acid,

$$I_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2\,HIO_4$$

Sodium periodate may be prepared by the oxidation of sodium iodate in a hot alkaline solution with chlorine It is also found with sodium iodate in the Chilean saltpeter deposits The free acid H_5IO_6 may be obtained as a white solid by evaporating a filtered solution in which sulfuric acid has been allowed to react with barium periodate In acid solutions, the periodates are vigorous oxidizing agents

13 Writing Equations Involving the Oxidation and Reduction of Oxygen-Halogen Compounds

Some of the reactions which we have discussed in this chapter are not particularly easy to balance and offer excellent material for further practice in using the methods of balancing equations which were first introduced on page 356 We shall show how these methods are applied to one of the reactions studied in the preceding paragraphs

$$(1)\ ?\,HClO_3 \longrightarrow ?\,HClO_4 + ?\,ClO_2 + ?\,H_2O.$$

Valence number of chlorine
in $HClO_3$, 5
in $HClO_4$, 7
in ClO_2, 4

Each chlorine atom that goes into a molecule of perchloric acid must gain two units of positive

valence or lose two electrons. Each chlorine atom converted into chlorine-dioxide loses one unit of positive valence or gains one electron. To balance the equation the number of electrons lost by some of the chlorine atoms must be equal to the number gained by others; this means, of course, that a certain number of chlorine atoms must lose as much positive valence as a certain different number gains. Since each atom that gains electrons gains only one, and since each atom that loses electrons loses two, it is evident that the number of atoms gaining electrons must be twice as great as the number losing electrons. Hence, for each molecule of perchloric acid among the products of the reaction, there must be two molecules of chlorine dioxide. Three molecules of chloric acid are required to supply these three atoms of chlorine.

$$3\ HClO_3 \longrightarrow HClO_4 + 2\ ClO_2 + H_2O.$$

Review Exercises

1. What are the names of the following compounds? $CaCl_2$, $Ca(ClO)_2$, $Ca(ClO_2)_2$, $CaOCl_2$, $Ca(ClO_3)_2$, $Ca(ClO_4)_2$. What is the valence number of chlorine in each of these?
2. How does the stability of the oxygen-acids of chlorine, and their salts, vary with the amount of oxygen in the molecule?
3. Why is it less expensive to prepare potassium perchlorate by electrolyzing a solution of potassium chloride, under the proper conditions, than it is to prepare it by heating potassium chlorate?
4. What impurity would you expect to find in potassium chlorate prepared by treating a warm solution of pure potassium hydroxide with pure chlorine?
5. Explain how chlorine is liberated when bleaching powder is treated with a dilute solution of sulfuric acid.
6. Write equations showing all the reactions that occur when concentrated sulfuric acid is dropped upon solid potassium chlorate. Why is this reaction not used as a means of producing chlorine? (See page 365.)
7. Write a balanced equation to show the oxidation of hydrogen chloride to free chlorine and water by potassium chlorate. Why is this reaction not used to produce chlorine?
8. Calculate the weights of pure potassium chlorate and potassium perchlorate which would be required to produce 16 grams of oxygen when they are strongly heated (separately).
9. If liquid chlorine costs five cents per pound, and bleaching powder (36 per cent of available chlorine) costs three cents per pound, which is the less expensive material to use in purifying the water of a swimming pool?
10. Write equations for all of the reactions that occur when a hot solution of sodium hydroxide is treated with bromine.
11. Write a balanced equation that shows the oxidation of iodine to iodic acid by nitric acid if the nitrogen appears at the end of the reaction as nitric oxide (NO).
12. Make a list of the oxygen-acids of the halogens, and their sodium salts. State some of the uses of the acids or their salts.
13. How would you prepare the barium chlorate which is used in making a fairly pure solution of chloric acid (page 369)?
14. Write a balanced equation to show the reaction of calcium hydroxide with chlorine if the products of the reaction are water, calcium chloride, and calcium chlorate.
15. What are some of the indications, as revealed by the properties of their compounds, that chlorine is more electronegative — has greater attraction for electrons — than iodine?
16. What is the valence number of iodine in the acid HIO_3? Account for the fact that the valence number of the iodate radical IO_3^- is -1.
17. Solutions of hydriodic acid become discolored when they are allowed to stand in the light. Explain what happens.
18. Show by the method explained on page 372 how the equation for the conversion of potassium chlorate to potassium perchlorate is balanced.
19. Write the formulas for potassium iodate, sodium bromate, calcium periodate, the anhydride of perchloric acid, and magnesium hypobromite.
20. What weight of potassium chlorate could be produced by the action of an excess of chlorine upon one liter of 10 normal potassium hydroxide solution? Assume that the product recovered amounts to 90 per cent of the theoretical yield.

21. How can potassium perchlorate be obtained in a fairly pure condition from a mixture which contains potassium perchlorate, potassium chlorate, and potassium chloride?

22 How would you bring about the following changes? (1) $NaCl \longrightarrow NaClO \longrightarrow NaClO_3 \longrightarrow NaCl$

23 A compound contains 31 9 per cent of potassium, 39 2 per cent of oxygen, and 28 9 per cent of chlorine What is the formula of the compound?

24 A sufficient quantity of sulfuric acid to react completely with 100 g of barium chlorate was added to a solution containing the latter The solution was then filtered, and the precipitate was washed and dried Assuming complete precipitation, what did the precipitate weigh?

25 If the filtrate (of 24) contained two liters of water, what was the percentage of chloric acid in the solution, assuming that all the chlorate ion was converted into this acid?

References for Further Reading

Calcium Hypochlorite *Chem and Met Eng*, **36**, 295 (1929)

Chlorates *Chem and Met Eng*, **44**, 302 (1937); **45**, 692 (1938), **47**, 468 (1940)

Chlorine Compounds *Chem and Met Eng*, **33**, 274 (1926), *J. Chem Ed*, **4**, 596 (1927); **22**, 283 (1945)

Chlorites *Chem and Met Eng*, **47**, 630 (1940), *Ind and Eng Chem*, **34**, 782 (1942)

Perchloric Acid *Chem and Met Eng*, **25**, 1093 (1921)

Sodium Hypochlorite *Ind. and Eng. Chem*, **15**, 845 (1923)

26

THE ALKALI METALS

The potash began to fuse at both its points of electrization There was a violent effervescence at the upper surface, at the lower or negative surface, there was no liberation of elastic fluid, but small globules having a high metallic luster and being exactly similar in visible characters to quicksilver, appeared, some of which burnt with explosion and bright flame, as soon as they were formed, and others remained, and were merely tarnished, and finally covered by a white film which formed on their surfaces

DAVY, "THE DISCOVERY OF POTASSIUM"

1 Introduction

Following our study of the halogens as a family of non-metallic elements we take up next a family of the metals We select as the family to be studied the elements of the A division of group one of the periodic classification lithium, sodium, potassium, rubidium, and cesium Number 87, discovered by Percy in 1939 and now called *francium* (Fr), is a member of the family These elements are usually called the *alkali metals* This family is selected as an introduction to the study of the metals because its members display the chemical characteristics of metals, as opposed to non-metals, most prominently We have selected this family of metals, also, because many of the compounds of two of its members (sodium and potassium) are among the most familiar and important of all substances The compounds of lithium, rubidium, and cesium are relatively unimportant We shall emphasize, therefore, the properties and compounds of sodium and potassium as the principal representatives of the family

2 General Properties of the Family

The characteristic valence number of each element of the alkali family is positive 1 This valence (page 58) depends upon the presence of a single electron in the outermost group of each kind of atom, this electron is easily transferred to electronegative elements, such as chlorine We find that the tendency to lose this electron becomes greater as the atomic weight increases from lithium to cesium The electron in the cesium atom is farther removed from the nucleus of the atom than the electron in the atoms of any other element in the family In the lithium atom it is closer to the nucleus than in any of the others In its reactions with other substances cesium, therefore, displays stronger electropositive characteristics than the other members of the family, because its atoms more readily than atoms of the other elements lose their valence electrons All of the alkali metals react with water to form hydroxides and to liberate hydrogen, but cesium displays the greatest activity in this reaction This means, of course, that the atoms of this element can most easily transfer their valence electrons to atoms of hydrogen, thus reducing this element.

$$2\,Cs + 2\,HOH \longrightarrow 2\,(Cs^+ + OH^-) + H_2.$$

The reaction of this metal, and also of potassium and rubidium, with water liberates enough heat to cause the metal to ignite almost instantly

Because of their pronounced electropositive characteristics, these elements ordinarily form electrovalent (ionic) compounds Even the hydrides, such as lithium hydride (LiH), are electrovalent in character as shown by the tendency of the metallic ion, during the electrolysis of the compound, to move toward the cathode Consequently, hydrogen must have a negative valence number of 1 in these compounds Covalent compounds of the alkali metals are unusual As further evidence of the relatively weak attraction these elements have for electrons, we find that all of them are excellent conductors of electricity This means that their valence electrons are loosely bound to their atoms and are more or less free to move from atom to atom under the influence of a difference in electrical potential (voltage).

The contrast between cesium, as the most active metal, and fluorine, as the most active non-metal, is greater than the contrast between any other pair of elements in the periodic classification Thus, fluorine is the most vigorous oxidizing agent, and cesium is the most active reducing agent Fluorine is the most difficult of all the elements to oxidize, in fact, it cannot be oxidized by any other element Cesium standing at the top of the electrochemical series is very easily oxidized to cesium ion, Cs^+, which, in turn, is difficult to reduce The fluorine atom attracts electrons more strongly than any other atom, cesium displays the weakest attraction, if we disregard the inert elements To sum up these differences, we may say that fluorine atoms have the strongest tendency to acquire electrons and become negative ions, while cesium atoms most easily lose electrons and become positive ions

All of the alkali metals are white and have a brilliant luster They are so soft that they can be cut easily with a knife Because of their activity, they are never found naturally in the free state When prepared they must be stored under oil or in sealed tubes In the air they react not only with oxygen but with water and carbon dioxide The student who first examines these elements in a casual manner is not likely, perhaps, to associate them with elements that he knows to be metals We usually think of metals as durable and strong substances that can be used to make tools or build more or less permanent structures. The alkali metals are not durable and they lack strength; but, judging them from their chemical behavior, they are more typically metallic in character than iron, copper, lead, gold, tin, nickel, and aluminum This means, for example, that their oxides are the anhydrides of strong bases, that their hydroxides show no tendency (or at least almost no tendency) to react as acids (HNaO, etc), and that their most familiar and characteristic compounds are substances in which the metals act always as positively charged ions (Na^+Cl^-, $K^+NO_3^-$, Cs^+Cl^-, etc) Contrast with this behavior,

TABLE 20

Properties of the Alkali Metals *

Metal	Electron Groups	Atomic Number	Atomic Weight	Specific Gravity	Melting Point	Boiling Point	Specific Heat
Lithium	2–1	3	6 94	0 53	186°	1200°	0 837
Sodium	2–8–1	11	22 997	0.97	98°	880°	0 297
Potassium	2–8–8–1	19	39 096	0 86	62°	760°	0 192
Rubidium	2–8–18–8–1	37	85 44	1 53	38 5°	700°	0 079
Cesium	2–8–18–18–8–1	55	132 81	1 9	26°	670°	0 048

* The regular changes in the physical properties of the alkali metals with changes in atomic weight and structure are clearly shown in this table

that of chlorine, whose oxides are the anhydrides of acids, whose hydroxide acts only as an acid ($ClOH \longrightarrow HClO$), and which acts usually as a negative ion (Na^+Cl^-) or as an element in a negative radical ($K^+ClO_3^-$)

SODIUM AND ITS COMPOUNDS

3. History

Metallic sodium and potassium were first prepared by Sir Humphry Davy in 1807 Previous to this time, the substances that we now recognize as sodium and potassium hydroxides were regarded as elements and were called the "fixed alkalies" Davy prepared the metals by electrolyzing the fused hydroxides He described the products as "inflammable substances very like metals"

4. Occurrence

Although free sodium does not occur in nature, several of its compounds are familiar and abundant substances The common source of sodium compounds, and of chlorine as well, is sodium chloride (salt) The occurrence of this substance is discussed in other sections (pages 327 and 379) Large amounts of sodium are also present in certain silicate rocks of the earth, such as the sodium feldspar known as *albite* ($NaAlSi_3O_8$) During the weathering of these rocks, sodium compounds are produced in the soil resulting from the decomposition of the rocks Plants growing upon this soil derive the sodium that they require from this source Since all of its common compounds are readily soluble in water, most of the sodium is leached out of the soil by water and finds its way eventually into the sea Only in arid regions of the earth, where there is little water to dissolve and carry away the sodium compounds, is it possible for significant deposits of sodium salts to form Several deposits in desert or semi-desert regions are of great importance, not so much for the sodium that they contain, but for other constituents of the compounds found in the deposits. Deposits of sodium nitrate are found in Chile (page 340), sodium carbonate occurs naturally, as the mineral called trona, in Egypt, California, and elsewhere, and borax ($Na_2B_4O_7$) is found in the Death Valley region of southern California

5. Preparation of Metallic Sodium

Before the generation of the electrical current by means of the dynamo became a source of industrial energy, metallic sodium was produced by reducing sodium carbonate with iron This process was difficult and somewhat dangerous With the development of the dynamo, Davy's original method of preparing sodium came to be the industrial process for producing the metal

Davy's method of producing metallic sodium by electrolyzing melted sodium hydroxide was widely used at one time, but all of the metal now made in America is produced by the electrolysis of fused sodium chloride The hydroxide is preferable for one reason, it melts at a temperature (318°) approximately 500° below the melting point of the chloride If the hydroxide is used, however, it must first be prepared from the chloride, hence it is highly desirable to eliminate this step and prepare the metal directly from the chloride The melting point of sodium chloride is only 805°, and this temperature is not sufficiently high to offer any serious difficulty Since electrolysis requires the use of electrical energy, plants for the production of metallic sodium usually are located where water power for the production of electricity is available

The electrolysis of fused sodium hydroxide is carried out in the Castner cell (Figure 179) The outside vessel is made of iron. The heat required to melt the sodium hydroxide is produced by the resistance encountered by the electric current, but an additional source of heat is provided by gas burners. The sodium hydroxide in the lowest portion of the vessel remains solid and helps to support the cathode, which is an iron bar or a graphite rod The anode consists of several bars of iron, or an iron cylinder, suspended from the top of the cell. An iron cylinder,

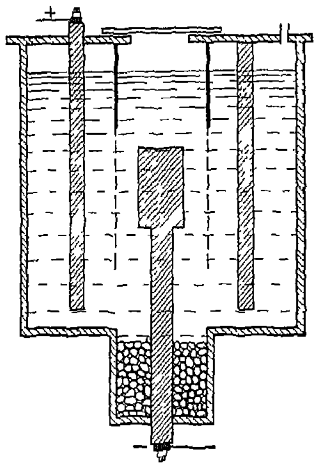


Figure 179 The Castner Cell for the Production of Metallic Sodium by the Electrolysis of Fused Sodium Hydroxide

to which is attached an iron gauze, surrounds the upper end of the cathode and separates it from the anode bars The gauze tends to keep the products which are liberated at the two electrodes separated Sodium and hydrogen are liberated at the cathode The sodium is in the fused state and being lighter than the fused hydroxide rises to the surface in the center It is protected from the air by the hydrogen which escapes with it The sodium is removed from this space in ladles as it accumulates

Another type of cell that is used to produce metallic sodium from sodium chloride is shown in Figure 180 The metal is liberated on the surface of the cathode and rises to the top of the cathode compartment At the temperature at which the cell is operated, the sodium remains in the liquid state, finally overflows into the receptacle shown at the right in Figure 180, and is collected under oil The chlorine that is liberated around the anode escapes through the opening in the top of the cell The electrolyte used in this process is either fused sodium chloride or a mixture of fused sodium and calcium chlorides, the melting point is lowered by the addition of calcium chloride

6 Properties of Metallic Sodium

Sodium is a very soft metal that can be cut easily with a knife and molded into any desired form It has a brilliant silver-white appearance when freshly cut It is slightly lighter than water, its specific gravity is 0 97 It melts at 98° and boils at 880° The vapor appears to consist of monatomic molecules It dissolves in liquid ammonia to form a blue solution The vapor, also, has a blue color, and small particles of the metal which are dispersed in rock salt impart the same color to crystals of this substance

Chemically, sodium possesses the properties of a very active metal It combines readily with most of the non-metals, such as oxygen, chlorine, sulfur, bromine, and iodine With oxygen it forms the oxide Na_2O and the peroxide Na_2O_2 When sodium burns, the latter is produced. It displaces hydrogen from most acids, forming the sodium salt of the acid It vigorously decomposes water, liberating hydrogen and forming sodium hydroxide (page 108) It is a vigorous reducing agent, often acting violently in this respect, e g, the reduction of hydrogen in water It reacts with alcohol in a similar manner, displacing hydrogen and forming sodium alcoholate:

$$2\ C_2H_5OH + 2\ Na \longrightarrow 2\ C_2H_5ONa + H_2$$

It also reduces many of the metals when it reacts with their oxides or chlorides It forms alloys with several of the metals Some of the more important of its alloys are sodium amalgam (an alloy with mercury)

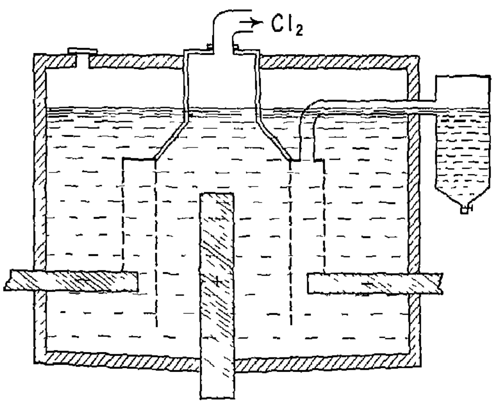
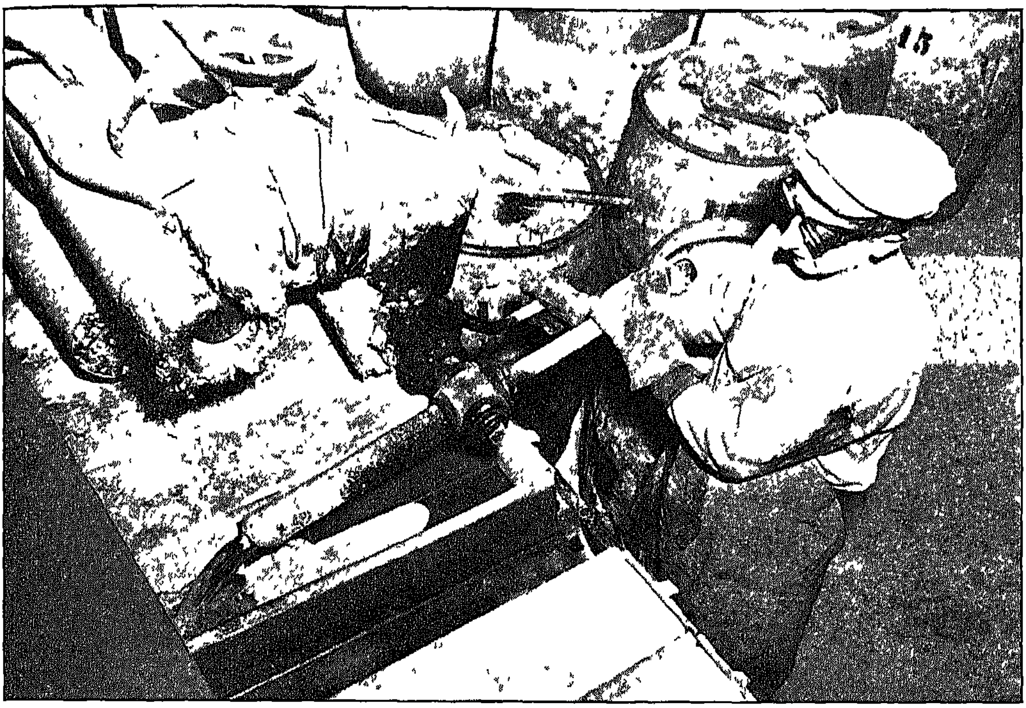


Figure 180 The Downs Cell for the Production of Metallic Sodium by the Electrolysis of Fused Sodium Chloride



Courtesy of du Pont Company

Figure 181 Casting Bricks of Metallic Sodium

hydrone (an alloy with lead), and the alloy of sodium and potassium, which is a liquid at ordinary temperatures Sodium and certain of its compounds volatilize when heated in the flame of a Bunsen burner, they impart a yellow color to the flame When this light is examined spectroscopically (page 231), a strong yellow line is observed This and also the yellow color of the flame itself often serve as means of identifying sodium compounds or detecting them in substances of unknown composition

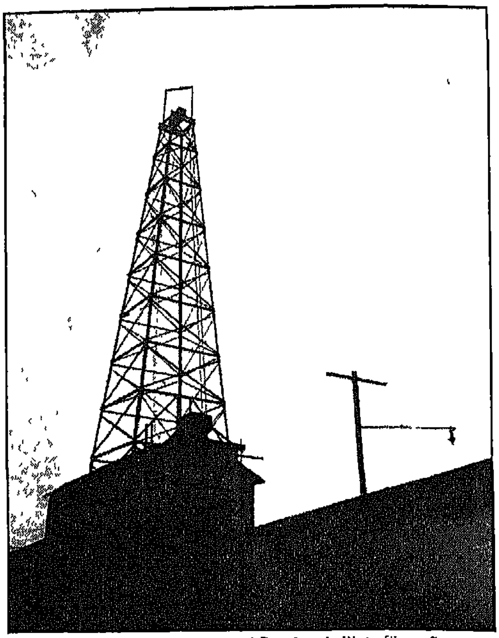
7 Uses of Metallic Sodium

Metallic sodium is used to prepare compounds of the element which cannot be prepared readily from the chloride The most important of these are sodium peroxide and sodium cyanide It is also used to produce compounds of other elements including lead tetraethyl (ethyl gasoline), some dyes, and other organic compounds It has limited use as a reducing agent for the reduction of some metals from their oxides or chlorides Thus, before the modern method of producing metallic aluminum was introduced, this metal was made by reducing aluminum chloride with metallic sodium When a small quantity of sodium is placed in an evacuated tube and electricity is discharged through the tube, some of the sodium vaporizes A tube of this kind containing neon, as well as sodium vapor, is now used as a lamp Encased in iron pipes, it is used as an electrical conductor It is placed in the hollow valve stems of some airplane motors, because it is an excellent conductor of heat, and therefore aids in the prevention of overheating

8 Sodium Chloride

The usual source of all sodium and chlorine compounds is sodium chloride This is one of the world's most abundant mineral substances Three per cent of the water of the oceans consists of dissolved solids, of which two thirds is sodium chloride The water of

the Dead Sea and of Great Salt Lake contains about 20 per cent of sodium chloride. Many deposits of salt occur in different parts of the world. Usually these are deposits that have been left when the water of lakes or of isolated arms of the sea has evaporated. There are, for example, enormous deposits of salt in the Stassfurt region of Germany, and in this country there is an extensive deposit, about 400 to 500 feet thick, underlying parts of Oklahoma, Texas, and Kansas. Important deposits are also found in New York, Michigan, California, Louisiana, West Virginia, and Ohio. These beds lie beneath the surface, and the salt is removed either by mining or by forcing water down into the deposits to form strong brines, which are then pumped to the surface through wells. The production of salt in the United States amounts to more than 9,000,000 tons per year. Most of this comes from deposits and very little from sea water. Salt is purified by dissolving the crystals in water, concentrating the solution, and allowing the crystals to form again. Most of the common impurities of salt are more soluble and remain in solution when the salt crystallizes. Salt usually contains a little magnesium chloride, which is hygroscopic and tends to cause the salt to "cake." Salt grains in this condition will not "pour," but clog the openings in the "salt-shaker." To prevent caking, starch may be added to coat each grain of salt, or sodium bicarbonate may be added to convert the magnesium chloride into the carbonate which is not hygroscopic.



Courtesy of Pittsburgh Plate Glass Company

Figure 182 A Salt Well

Sodium chloride is an essential constituent of foods. In addition to making food more palatable, it is the source of chlorine from which the hydrochloric acid found in the gastric juice is produced. Sodium chloride is also found in the blood. A physiological salt solution, containing about 0.8 per cent of sodium chloride, is sometimes used, as an injection in treating persons who have suffered considerable loss of blood. Sodium chloride is also used as a preservative of foods, and in producing freezing mixtures (page 209). The most extensive use of salt, however, is in the manufacture of chlorine, hydrochloric acid, sodium hydroxide, sodium carbonate, and other compounds of sodium and chlorine. Very pure sodium chloride may be prepared by passing hydrogen chloride into a saturated solution of salt.

Oxides of Sodium

Sodium forms two oxides, Na_2O and Na_2O_2. The former is a normal oxide, and the latter is a peroxide (page 186). The oxide, Na_2O, can be formed by heating the hydroxide with sodium,

$$2\,NaOH + 2\,Na \longrightarrow 2\,Na_2O + H_2,$$

or by passing oxygen over metallic sodium under very carefully controlled conditions. Until recently, it has been of little importance, but it is now used as a very effective drying agent for many kinds of materials. The peroxide is formed by the direct combination of sodium and oxygen. Chips of sodium are placed on aluminum trays which are moved slowly through a furnace (400°).

A current of air is passed into the furnace and over the trays from the other end. This is an example of the *counter current principle*, which is often used in chemical manufacturing, sodium passes one way and air the other. This method is advantageous in the manufacture of sodium peroxide because it allows fresh metallic sodium to react first with air from which most of the oxygen has been removed. As the trays pass through the furnace, the sodium comes in contact with air containing more and more oxygen, until at the time it emerges it is acted upon by fresh air. This allows the oxidation to proceed more slowly and under better control than would be possible if sodium were simply heated in the air.

Sodium peroxide is a very vigorous oxidizing agent. It reacts with water and acids to form hydrogen peroxide.

$$(2\,Na^+ + O_2^=) + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,(Na^+ + OH^-) + H_2O_2$$

$$(2\,Na^+ + O_2^=) + (2\,H^+ + SO_4^=) \longrightarrow (2\,Na^+ + SO_4^=) + H_2O_2$$

In the presence of limited quantities of water, the hydrogen peroxide produced in these reactions, and especially in the first reaction, decomposes into water and oxygen.

SODIUM CARBONATE

The most important compound of sodium is sodium carbonate. In fact, this substance rivals sulfuric acid in commercial importance. At one time, it was obtained either from natural deposits of the substance called *trona*, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2\,H_2O$, or by leaching the ashes of seaweeds with water. The name "soda ash" is derived from this source of sodium carbonate. Enormous deposits of trona are located in East Africa and southern California. Most of the carbonate used in European countries at one time came from Egypt. At the present time most of the sodium carbonate used in the world is made from sodium chloride. The United States produces approximately 3,000,000 tons annually.

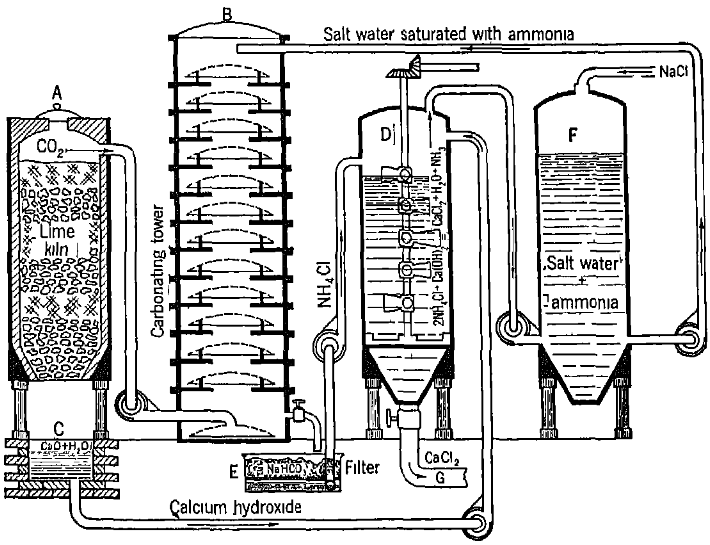


Figure 183 The Solvay Process for the Manufacture of Sodium Bicarbonate

A, lime kiln; B, carbonating tower in which sodium bicarbonate is made, C, hydrator, where "slaked lime" is produced, D, ammonia recovery unit, where the liquor from the filter E is treated with slaked lime from C, thus liberating the ammonia from ammonium chloride, F, tank in which the ammonia recovered in D is passed into brine, the resulting solution is then pumped to B where it is used in making sodium bicarbonate

10. The Solvay Process

Most of the sodium carbonate produced in this country is manufactured by the Solvay process, which was introduced in 1860 by Ernest Solvay, a chemical engineer of Belgium. Ammonia and an excess of carbon dioxide are passed into a solution saturated with salt. The first two substances react (1) to form ammonium bicarbonate, which reacts in turn with sodium chloride (2) to form sodium bicarbonate. This substance is only slightly soluble in the salt solution, hence it precipitates and can be removed by filtration. It is purified by dissolving the crystals in fresh portions of water and evaporating the water until the bicarbonate, as the least soluble substance in the solution, crystallizes. By repeating this process several times a very pure product may be obtained. The bicarbonate may be changed (3) into the normal carbonate by heating. After the first separation of sodium bicarbonate crystals from the solution, the "mother liquor" contains ammonium chloride. Because of the ammonia that it contains, this substance is too valuable to throw away. Hence, the "mother liquor" is treated (4) with lime, which reacts with water to form calcium hydroxide, and this product reacts, in turn, with ammonium chloride to form ammonium hydroxide. The mixture is heated to drive out the ammonia, which is then used again in the first step of the process. The reactions involved in the four steps are shown by the following equations.

(1) $NH_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow (NH_4^+ + HCO_3^-)$

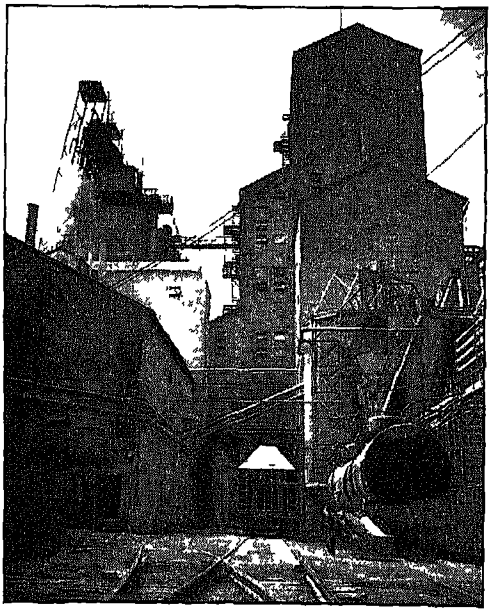
(2) $(NH_4^+ + HCO_3^-) + (Na^+ + Cl^-) \longrightarrow NaHCO_3 \downarrow + (NH_4^+ + Cl^-)$

(3) $2\ NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$

(4) $2\ (NH_4^+ + Cl^-) + (Ca^{++} + 2\ OH^-) \longrightarrow (Ca^{++} + 2\ Cl^-) + 2\ NH_3 + 2\ H_2O.$

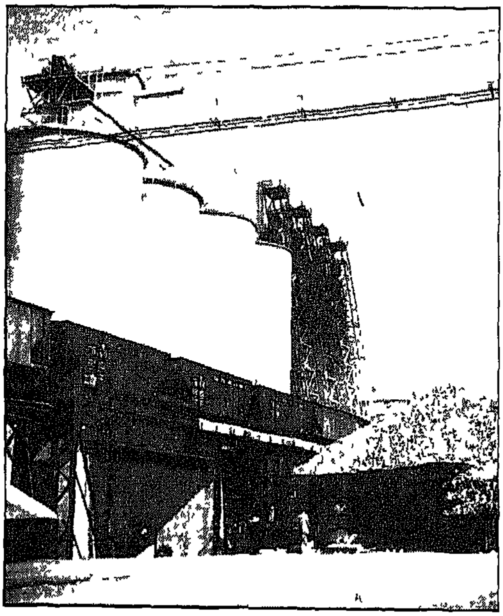
Some of the details of the plant in which sodium bicarbonate is made by the Solvay process are shown in Figure 183. The plant must be located near a salt deposit and preferably near a supply of coal. In addition to the ammonia which is recovered and returned to the process, ammonia is obtained as a by-product in the coking of coal. The lime used in step (4) is produced by the calcination of limestone.

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$



Courtesy of Pittsburgh Plate Glass Company

Figure 184 Stills and Towers of the Solvay or Lime Soda Process for Manufacturing Sodium Carbonate



Courtesy of Pittsburgh Plate Glass Company

Figure 185 Soda Ash Storage Silos and Piles of Limestone Used in Production of Sodium Carbonate

The carbon dioxide which is produced in this reaction is used in the first step. The only by-product of the Solvay process is calcium chloride, which is not an extremely valuable substance. It may be recovered, however, and when dried, it finds use as a drying agent because of its tendency to combine with water to form the hydrate. This substance is also used to keep down dust on rock roads (a use that depends upon its deliquescence), and in treating the surfaces of new cement roads.

11. The Electrolytic Process

In the electrolytic process, sodium bicarbonate is produced by electrolyzing a solution of sodium chloride which is saturated with carbon dioxide. Sodium hydroxide is the direct product of the electrolysis (page 329), but this substance is converted into the bicarbonate by carbonic acid.

$$(Na^+ + OH^-) + H_2CO_3 \longrightarrow (Na^+ + HCO_3^-) + H_2O$$

If a smaller quantity of carbon dioxide is used, the normal carbonate may be prepared. Chlorine and hydrogen escape from the anode and cathode, respectively, as when a solution of salt is electrolyzed without the addition of carbon dioxide. The carbon dioxide required in the process is produced by heating limestone. The lime which is formed at the same time finds many uses. It may be allowed to react with chlorine, which is another by-product, to form bleaching powder.

The electrolytic process has certain advantages over the Solvay process. The raw materials, salt, water, and limestone, are very inexpensive, while several valuable by-products are formed: bleaching powder, chlorine, hydrogen, lime. The process is also simple, direct, and does not require much labor. It yields a product which is easily purified. The electrolytic process is not used as generally as one would expect, however, because it requires electricity which is expensive except in places such as Niagara Falls where water power is converted into electrical power at relatively low cost. The electrolytic process is also somewhat objectionable because the production of sodium bicarbonate on a large scale would necessitate the use of many small units instead of one, as in the Solvay process.

12. Properties and Uses of Sodium Carbonate

Sodium carbonate crystallizes from solutions in the form of large transparent monoclinic crystals of the decahydrate, $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$. This hydrate has a high aqueous vapor pressure; when exposed to the atmosphere, it changes to the monohydrate, $Na_2CO_3 \cdot H_2O$. When the decahydrate is heated, it changes into the heptahydrate, $Na_2CO_3 \cdot 7\,H_2O$, at 32° (the transition point). The transition point to the monohydrate is 35.4°. At higher temperatures, or in a current of dry, warm air, all the water is lost, and anhydrous sodium carbonate, commonly called soda ash, results.

The decahydrate is called *washing soda* and *sal soda*. As such, it is used in many ways as a cleansing agent. Some of the cheaper soaps contain sodium carbonate as a filler. Some soap powders contain powdered soap mixed with sodium carbonate. Sodium carbonate shows a pronounced alkaline reaction in aqueous solution. This effect is due to a reaction of sodium carbonate with water.

$$(2\,Na^+ + CO_3^{=}) + HOH \longrightarrow (Na^+ + HCO_3^-) + (Na^+ + OH^-).$$

This is an example of *hydrolysis* (page 181). At 25° C, about 2.5 per cent of the sodium carbonate is hydrolyzed in a 0.1 N solution. Because of the basic properties of its aqueous solution, sodium carbonate is often used both in the laboratory and in industrial practice as a base. More than 30 per cent of the sodium carbonate manufactured in the United States is used in the manufacture of glass (page 384) and sodium hydroxide (page 385). Other uses include the manufacture of soaps and cleaning mixtures, many

chemicals, paper, and petroleum products It is also used as a water softener The more important uses of sodium carbonate and the amount (in tons) required annually in the United States for each use are shown in Table 21 The annual production in this country is about 3,000,000 tons

TABLE 21

Uses of Sodium Carbonate *

Glass Manufacture	860,000
Soap Manufacture	200,000
Chemical Manufacture	1,400,000
Cleaning Powders	140,000
Paper Manufacture	100,000
Water Softening	40,000
Textile Manufacture	50,000
Petroleum Products	100,000
Miscellaneous	110,000

* Number of tons approximate only

13. Properties and Uses of Sodium Bicarbonate, Baking Powders

Sodium bicarbonate is produced directly by the Solvay process, by treating a saturated solution of the normal carbonate with carbon dioxide, or by passing carbon dioxide over crystals of the decahydrate of sodium carbonate.

$$Na_2CO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons 2\ NaHCO_3$$

This reaction is reversible, and when moderately heated, the bicarbonate is easily converted into the carbonate The aqueous solution of pure sodium bicarbonate is faintly alkaline because of the reaction of bicarbonate ion, as a base, with a molecule of water

$$(Na^+ + HCO_3^-) + HOH \longrightarrow (Na^+ + OH^-) + H_2CO_3$$

or, $HCO_3^- + HOH \longrightarrow OH^- + H_2CO_3$

The bicarbonate is less hydrolyzed than the normal carbonate A solution of sodium bicarbonate is sometimes used as a mild alkali, because of the hydroxyl ions liberated in this reaction, and because acids react with the bicarbonate ion to form carbonic acid The bicarbonate ion also possesses the properties of a weak acid, in an aqueous solution, for example, it reacts to a slight extent with molecules of water to form carbonate and hydronium ions

$$HCO_3^- + HOH \longrightarrow CO_3^= + H_3O^+$$

The hydronium ion thus formed is available, therefore, to react with bases The action of the bicarbonate ion as a base is stronger than its action as an acid, hence its aqueous solution contains more hydroxyl than hydrogen (or hydronium) ions and is slightly alkaline.

The principal use of sodium bicarbonate is as an aerating agent in baking It is sometimes called *baking soda* for this reason The aerating action depends upon the liberation of carbon dioxide when sodium bicarbonate reacts with an acid The acid may be supplied by using sour milk, which contains lactic acid Baking powders contain sodium bicarbonate and some substance which acts as an acid In aqueous solution, the acid reacts with the sodium bicarbonate to liberate carbon dioxide The substances used as the acid in baking powder include cream of tartar, which is the acid potassium salt of tartaric acid ($H_2C_4H_4O_6$), and monocalcium (acid) phosphate, $Ca(H_2PO_4)_2$ Cream of tartar, for example, reacts as follows when the baking powder is mixed with water

$$(Na^+ + HCO_3^-) + (K^+ + H^+ + C_4H_4O_6^=) \longrightarrow (Na^+ + K^+ + C_4H_4O_6^=) + CO_2\uparrow + H_2O$$

The so-called "alum" baking powders contain anhydrous sodium aluminum sulfate, $NaAl(SO_4)_2$ The hydrolysis of the aluminum sulfate portion of this compound produces sulfuric acid which reacts with sodium bicarbonate Leaving out the step involving hydrolysis, the equation may be written as

$$(Na^+ + Al^{+++} + 2\ SO_4^=) + 3\ (Na^+ + HCO_3^-) \longrightarrow 2\ (2\ Na^+ + SO_4^=) + 3\ CO_2 + Al(OH)_3$$

In some baking powders, mixtures of sodium bicarbonate with two or more acid substances are used Starch or flour is added to

dilute the active components of the baking powder and to keep the material dry until it is ready for use

14. Sodium Hydroxide

Sodium hydroxide is one of the most important compounds of sodium. It is often called *caustic soda*, and its solution is called *soda lye*. It is prepared industrially by two general methods

(1) *Reaction of Sodium Carbonate and Calcium Hydroxide* A suspension of calcium hydroxide in water is mixed with a solution of sodium carbonate

$$Ca(OH)_2 + (2\,Na^+ + CO_3^=) \longrightarrow CaCO_3\downarrow + 2\,(Na^+ + OH^-)$$

This is the oldest method of manufacturing sodium hydroxide, and it is still used It is cheaper in operating cost than the electrolytic methods but does not produce any by-products that are valuable The calcium carbonate, which is only slightly soluble, is removed by filtration The filtrate is evaporated to dryness, and the residue is fused to remove all the water The melted sodium hydroxide may be molded in the form of sticks or pellets, or thin sheets of the solid may be broken up to form flakes The sticks, the pellets, and the flakes are the usual forms in which "caustic soda" is available on the market

(2) *Electrolysis of Sodium Chloride Solutions* The production of sodium hydroxide by the electrolysis of an aqueous solution of sodium chloride has now come into general use and is the principal industrial method One of the cells used for this purpose has been described in the chapter on chlorine (page 330) Several other cells, which operate on the same general principle, have been developed

The sodium hydroxide that is produced electrolytically contains sodium chloride as an impurity, since the chloride is not completely decomposed by electrolysis. The chloride is much less soluble than the hydroxide and crystallizes as the solution that results from the electrolysis is evaporated The solution may be evaporated until almost all of the chloride has separated without losing any of the hydroxide, since the latter is extremely soluble After the removal of the sodium chloride, the solution is then evaporated completely to recover the hydroxide in the solid form It still contains some chloride If very pure sodium hydroxide is desired, it may be prepared by dissolving the solid in alcohol, in which sodium chloride and other impurities are only very slightly soluble The clear solution is separated from the undissolved substances and is evaporated to produce the solid hydroxide once more Pure sodium hydroxide may be prepared, also, by the action of metallic sodium upon distilled water

The Castner-Kellner cell uses a mercury cathode The sodium that is liberated at this electrode forms a dilute amalgam with the mercury and this in turn, reacts with water to form a dilute solution of sodium hydroxide The cell is constructed according to an ingenious design and gives a very pure product Details of its operation are shown and explained in Figure 186

15 Properties of Sodium Hydroxide

Sodium hydroxide is a white crystalline solid It is extremely deliquescent and is

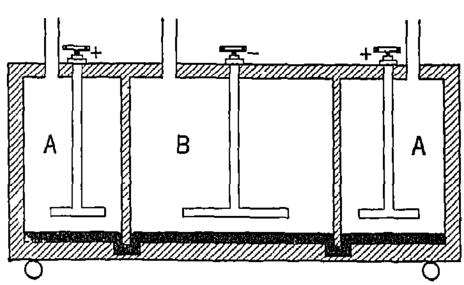


Figure 186 The Castner-Kellner Cell for the Production of Sodium Hydroxide

A, anode compartments; B, cathode compartment The whole cell rocks back and forth and the mercury, which connects the three compartments, flows first toward one end of the cell and then toward the other In the anode compartments, the mercury acts as the cathode and forms sodium amalgam with the sodium as it is liberated. When this amalgam passes through the cathode compartment, the sodium leaves it, passing into the solution to form sodium hydroxide.

very soluble in water It acts corrosively as its common name, "caustic soda," implies, it readily disintegrates almost all animal and vegetable tissues In the air, sodium hydroxide absorbs water and carbon dioxide and by the latter is converted into sodium carbonate In using sodium hydroxide or its aqueous solution in the laboratory, the most troublesome impurity is likely to be sodium carbonate When pure sodium hydroxide solutions are desired, it is important that they should be stored under conditions which will exclude air. A glass vessel in which a solution of sodium hydroxide is stored soon becomes badly etched because of the reaction of the base with the silicates of which glass is composed Solutions of sodium hydroxide cause one's fingers to have a "soapy" feeling when rubbed together after having been moistened with the solution It is useful in cleaning because it reacts with grease to form soluble sodium compounds The properties of its solution are those which characterize a strong base (page 158) Because it contains one hydroxyl ion in its formula, it may be called a *monacid* base; each gram-molecular (or formula) weight reacts with one gram-molecular weight of a monobasic acid, such as HCl. Calcium hydroxide is a *diacid* base

About 1,250,000 tons of sodium hydroxide are produced in the United States each year The uses of sodium hydroxide, and the relative amounts of the substance that each use requires per year, are shown in Table 22

TABLE 22

Uses of Sodium Hydroxide *

Soap	160,000 tons
Petroleum (purification)	150,000
Chemical Manufactures	230,000
Rayon (artificial silk)	280,000
Textiles (mercerized cotton, etc)	65,000
Lye	75,000
Paper	65,000
Rubber (reclaiming old rubber)	15,000
Purification of Vegetable Oils	25,000
Miscellaneous	150,000

* Number of tons approximate only



Courtesy of American Potash and Chemical Corporation

Figure 187. A View of Searles Lake

16 Sodium Sulfate (Na_2SO_4)

Sodium sulfate occurs naturally in deposits located in Canada and in the southwestern portion of the United States It is also present in several mineral waters and in the water of certain lakes in Siberia It is produced as a by-product in the manufacture of hydrochloric acid It crystallizes from solutions at temperatures below 32 4° as the decahydrate, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ This hydrate is called Glauber's salt, after the alchemist Glauber, who used the salt as a medicine in the seventeenth century The anhydrous salt may be formed by evaporating a solution of the substance at temperatures above 32 4°, the transition point The hydrate also loses moisture to the air, at ordinary temperatures, because of its high aqueous vapor pressure The transition point is so definite that it may be used in checking the accuracy of thermometers Sodium sulfate is used to the extent of almost 400,000 tons annually in the United States in manufacturing glass and paper In the manufacture of cheap glass, it serves as a substitute for sodium carbonate In paper making, it is used in the preparation of wood pulp from southern pine and certain other woods The acid sulfate ($NaHSO_4$) is not very useful, except in the manufacture of hydrochloric acid from salt (page 345)

17. Sodium Sulfite (Na_2SO_3) and Bisulfite ($NaHSO_3$)

When sulfur dioxide is passed into a solution of sodium carbonate, it first reacts with water to form sulfurous acid, H_2SO_3, which then reacts with sodium carbonate to form the acid sulfite (bisulfite)

$$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$$

$$(2\,Na^+ + CO_3^=) + 2\,H_2SO_3 \longrightarrow (2\,Na^+ + HSO_3^-) + H_2O + CO_2$$

If the saturated solution of the bisulfite is then treated with a fresh solution containing the same quantity of sodium carbonate that was used in making the bisulfite, the normal sulfite is formed

$$2\,(Na^+ + HSO_3^-) + (2\,Na^+ + CO_3^=) \longrightarrow 2\,(2\,Na^+ + SO_3^=) + H_2O + CO_2 \uparrow .$$

Both the normal and the acid sulfite are reducing agents They are used to some extent as bleaching agents, as preservatives, and in photography Sodium sulfite is used to remove the excess of chlorine when the latter is employed as a bleaching agent in the textile industry When used for this purpose, the sulfite is called an *antichlor* It reacts with the excess of chlorine according to the following reaction

$$(2\,Na^+ + SO_3^=) + Cl_2 + H_2O \longrightarrow (2\,Na^+ + SO_4^=) + 2\,(H^+ + Cl^-)$$

The bisulfite is used in making paper, in tanning leather, in manufacturing some dyes, and as an antichlor

18 Sodium Thiosulfate ($Na_2S_2O_3$)

This is the substance which is familiar to photographers as "hypo" Its use in photography depends upon its ability to dissolve silver salts from plates, films, or printing paper after these have been developed The developing process reduces the silver salt that has been effected by light to metallic silver In the "fixing" bath, which consists of a solution of sodium thiosulfate, the undeveloped silver salts are removed so that they will not be converted into metallic silver when the "negative" or "positive" is exposed to the light

Sodium thiosulfate is formed by treating a boiling solution of sodium sulfite with sulfur.

$$Na_2SO_3 + S \longrightarrow Na_2S_2O_3$$

When the resulting solution is evaporated, the thiosulfate crystallizes out as the pentahydrate, $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ This is the substance commonly called "hypo" or hyposulfite of soda The name hyposulfite is erroneous, however, since the substance is really a sulfate Sulfur is oxidized in the reaction which produces the thiosulfate from a valence of 4 in Na_2SO_3 to a valence of 6 in $Na_2S_2O_3$ We may think of the second

sulfur atom as taking the place of the fourth oxygen atom in Na_2SO_4. When an acid is added to a solution of the thiosulfate, the free acid, thiosulfuric, is liberated and, being unstable, immediately decomposes into free sulfur and sulphurous acid, which is also unstable

$$(2\,Na^+ + S_2O_3^{=}) + 2\,(H^+ + Cl^-) \longrightarrow 2\,(Na^+ + Cl^-) + H_2S_2O_3$$
$$H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2SO_3 + S \downarrow$$
$$H_2SO_3 \longrightarrow SO_2 \uparrow + H_2O$$

A solution of sodium thiosulfate is used to determine the quantity of iodine in materials containing iodine or iodides. If the iodine is combined, it must first be liberated by the action of chlorine or some other oxidizing agent. The free iodine then reacts with the thiosulfate as follows:

$$2\,(2\,Na^+ + S_2O_3^{=}) + I_2 \longrightarrow 2\,(Na^+ + I^-) + (2\,Na^+ + S_4O_6^{=})$$

Since both sodium iodide and sodium tetrathionate ($Na_2S_4O_6$) are colorless compounds, the addition of the required amount of thiosulfate is indicated when the color of the iodine solution disappears, or when the solution no longer shows the characteristic effect of free iodine upon starch. From the quantity of sodium thiosulfate added, the quantity of iodine present can be determined by means of the weight relations of the two substances as expressed in the equation for their reaction.

19 Sodium Sulfide (Na_2S)

This compound of sodium may be prepared by treating a solution of sodium hydroxide with hydrogen sulfide. Sodium hydrosulfide (NaHS) is first formed, but if the solution is then mixed with a volume of fresh sodium hydroxide solution equal to the volume which was first saturated with hydrogen sulfide, normal sodium sulfide may be produced.

$$(Na^+ + OH^-) + H_2S \longrightarrow (Na^+ + HS^-) + H_2O$$
$$(Na^+ + HS^-) + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (2\,Na^+ + S^{=}) + H_2O$$

Commercially, sodium sulfide may be produced by reducing sodium sulfate with carbon at a temperature of about 900°. It is a white crystalline solid which is very soluble. Its aqueous solutions are strongly alkaline in reaction because of the tendency of the salt to hydrolyze.

$$(2\,Na^+ + S^{=}) + HOH \longrightarrow (Na^+ + HS^-) + (Na^+ + OH^-)$$
$$(Na^+ + HS^-) + HOH \longrightarrow (Na^+ + OH^-) + H_2S,$$

or

$$S^{=} + HOH \longrightarrow HS^- + OH^-$$
$$HS^- + HOH \longrightarrow H_2S + OH^-$$

It is used in dyeing cotton with the "sulfur dyes," in manufacturing some dyes, and in removing hair from hides in the preparation of leather.

20 Other Compounds of Sodium

The list of sodium compounds is a long one and contains many widely used and important substances in addition to those which we have already discussed in this chapter. These have been discussed previously or will be discussed later in chapters dealing with other elements that they contain. The list below will serve to designate those of major importance.

Sodium bromide and iodide	Sodium cyanide
Sodium tetraborate (borax)	Sodium phosphates
Sodium nitrate	Sodium nitrite
Sodium hypochlorite	Sodium chlorate and perchlorate
Sodium silicate	

POTASSIUM

21 Occurrence

Potassium occurs in igneous rocks in the form of micas and feldspars, of which *leucite*, $KAlSi_2O_6$, and *orthoclase*, $KAlSi_3O_8$, are typical. The weathering of these rocks leaves in the soil as salts at least a portion of the potassium that they contain. The salts add to the fertility of the soil, since potassium is required by plants for normal, healthy growth. After a soil has been cultivated for several years, it is likely to become deficient in potassium, which must then be added in the form of fertilizers that contain potassium salts and, frequently, salts containing nitrogen, phosphorus, and other elements.

When plants remove potassium salts from the soil, they convert them into potassium salts of organic acids. If wood and other plant materials are burned, these salts are changed into potassium carbonate, which is found in the ashes. This was the first source of potassium compounds; the ashes were leached with water, and the solution containing potassium carbonate was evaporated in iron pots to form a residue called *potash*. It was from this material that Sir Humphry Davy first produced the element. If the solution that leaches through wood ashes is allowed to flow through a bed of slaked lime, the carbonate is converted into potassium hydroxide:

$$(2\,K^+ + CO_3^=) + (Ca^{++} + 2\,OH^-) \longrightarrow CaCO_3 \downarrow 2\,(K^+ + OH^-)$$

The solution of potassium hydroxide is sometimes called *lye* or *potash lye*, in order to distinguish it from soda lye, which is sodium hydroxide. In pioneer days potassium carbonate or potassium hydroxide, obtained in this manner, was used to make soap. Accumulations of fat were heated with a solution obtained by leaching ashes, and a soft soap was thus produced. Wood ashes still serve to a limited extent as a source of potassium compounds.

Until recently, most of our supply of potash came from Germany, which produced most of the supply for all the world from potassium salts found in the *Stassfurt deposits* located in the north central portion of Germany. The Stassfurt deposits, like many others, were probably produced when the water evaporated in an arm of the sea that had been cut off from the main body of water by geological changes. The deposit contains about thirty different minerals (Figure 188). The lowest layer is composed chiefly of sodium chloride, which was deposited first as the water evaporated, partly because it is the most abundant salt in sea water and also because it is not so soluble as most of the other dissolved salts. The next layer contains calcium sulfate, the next, magnesium sulfate, and the top layers contain potassium and magnesium chlorides. The most important potassium minerals among these salts are:

Sylvite, KCl
Carnallite, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$
Kainite, $MgSO_4 \cdot KCl \cdot 3\,H_2O$
Schonite, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6\,H_2O$
Polyhalite, $MgSO_4 \cdot 2\,CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$

The deposit is covered with a layer of sandstone, and the different layers of salts are mixed with sedimentary material. The salts are mined, and the potassium is obtained in a more concentrated form by a very tedious and carefully controlled process in which the various salts are fractionally crystallized. The substance placed upon the market is largely potassium chloride or potassium sulfate. About 90 per cent of the total product is used in the fertilizer industry. In 1937, Germany produced about 1,500,000 tons (metric) of this material calculated in terms of its potassium oxide (K_2O) equivalency. From deposits of a similar character in Alsace-Lorraine, France produced about 490,000 tons. The United States produced about 875,000 tons of potash (calculated as K_2O) in 1945.

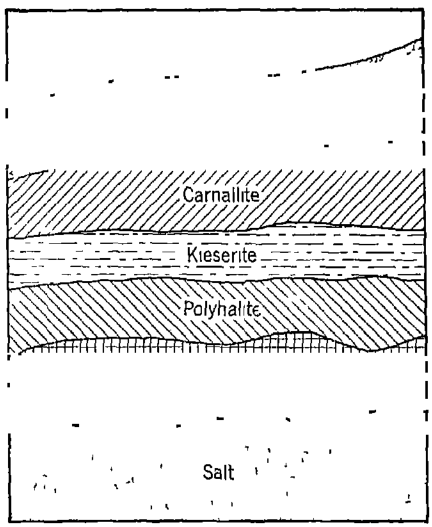


Figure 188. The Stassfurt Deposits

Prior to the first World War Germany had an almost complete monopoly on the world's supply of potash When the United States was cut off from this source of supply, we had to look to domestic sources for the potash we needed The price immediately soared to several times the normal cost of "potash," and this condition further stimulated the search for supplies within the boundaries of the United States Some was extracted from *wood ashes*, but this source could not possibly supply the enormous quantity required The feldspars, although abundant, could not be used because they are very stable substances and the cost of extracting the potassium as soluble and useful salts was prohibitive Some was extracted from the mineral *alunite*, which is a hydrate of potassium aluminum sulfate and is found in Utah and Nevada Some was also produced from *greensand*.

Searles Lake, in the Mohave Desert of southern California, now serves as an important domestic source of potassium salts This is in fact not a lake, but a bed of salts about 12 square miles in area, containing salt deposits which are about 70 feet thick The salts are present with a "mother liquor" from which they have crystallized From this liquor and the crystallized salts, potassium chloride is produced, along with borax ($Na_2B_4O_7$) and other substances, by fractional crystallization At one time, considerable "potash" was recovered from the ashes of kelp, from beet-sugar residues, from the ash of cottonseed hulls, the ash of wastes remaining after the fermentation of molasses, and from the dust of cement mills and blast furnaces Since about 1931, potassium salts have been extracted from a deposit, located in New Mexico and Texas, that contains sylvite, carnallite, polyhalite, and langbeinite, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$ The present center of production is near Carlsbad, New Mexico It is said that this deposit alone can supply all this country's future needs for potassium It underlies some 30,000 square miles at a depth of 1000–1700 feet below the surface, and probably was formed by the evaporation of sea water in an arm of the sea that was cut off in the earlier geological eras of this continent An enormous deposit of similar character was discovered in Russia in 1926

Most of the potash now produced in the United States comes from Searles Lake and Carlsbad, and from the fermentation industry We have sufficient capacity for production — in 1945 this was more than 800,000 tons — to meet all our requirements As was true for the dye and drug industries, the first World War led to the development of an American potash industry, and foreign producers lost their best market

22. Production and Properties of Metallic Potassium

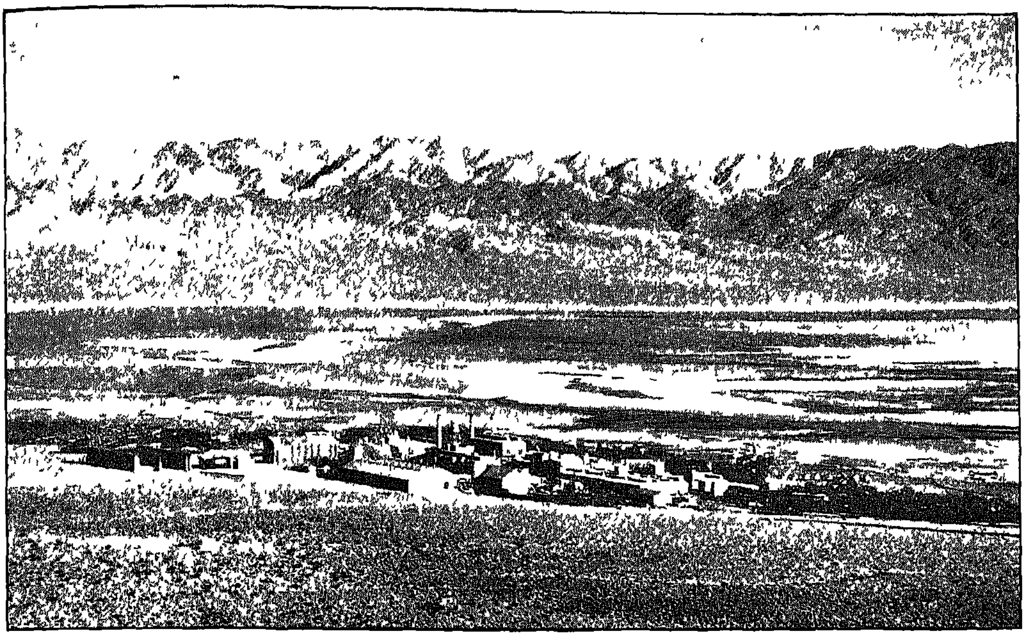
Metallic potassium is produced by the electrolysis of melted potassium hydroxide or potassium chloride, the method is the same, in general, as that used to produce sodium (page 377) Potassium can also be produced, though on a limited scale, by heating potassium hydroxide with a reducing mixture containing carbon and the carbide of iron

Sodium is more easily and cheaply produced than potassium, and since there are no major uses for which sodium cannot serve as well, the production of potassium is limited

Potassium resembles sodium It is a soft metal and can be cut easily The freshly cut surface has a bright, silvery-white luster, which is soon lost in the air, because the metal quickly reacts with oxygen and water The metal reacts even more vigorously with water than sodium, and sufficient heat is liberated to ignite the hydrogen that it displaces

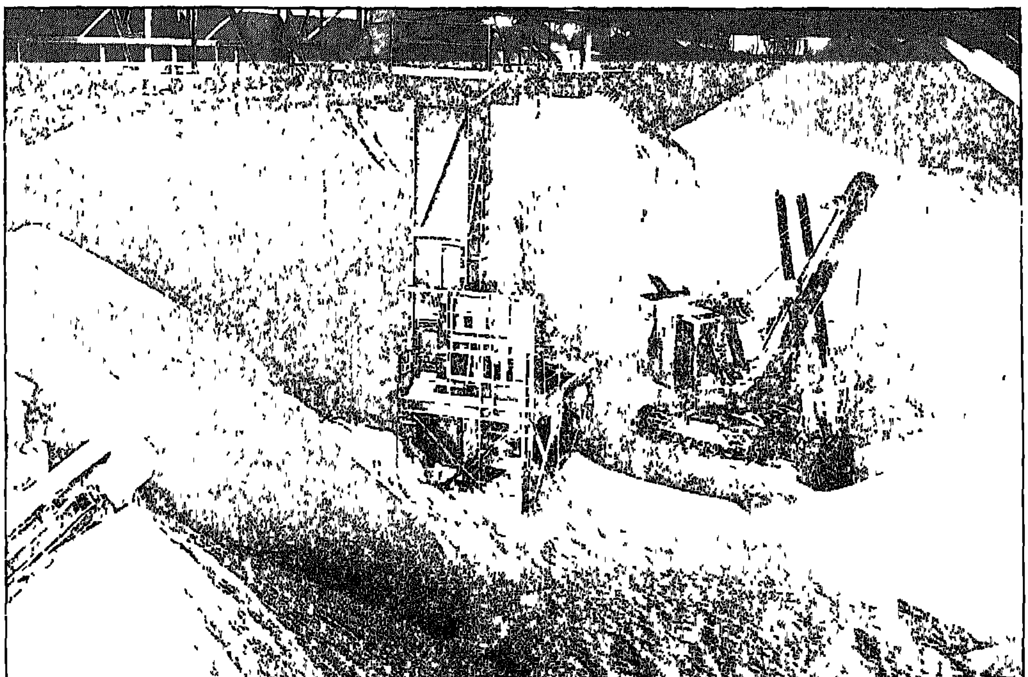
Potassium stands above sodium in the electrochemical series The valence electron of the potassium atom is more easily removed than the valence electron of the sodium atom, as we should expect, since the former lies in a group farther removed from the nucleus than the latter For the same reason, the potassium ion is not so easily converted into an atom of the metal as the sodium ion

Metallic potassium boils at 760°, and the greenish colored vapor appears, from its density, to consist of monatomic molecules When the metal and its compounds are heated in the flame of a Bunsen burner, they



Courtesy of American Potash and Chemical Corporation

Figure 189. Searles Lake



Courtesy of American Potash and Chemical Corporation

Figure 190 Potash Storage and Loading Equipment

impart to it a violet color The color of this flame is observed best through a piece of cobalt (blue) glass, which absorbs all the colors of light from the flame except the blue and violet

23 Potassium Halides

Most potassium compounds are made from potassium chloride This substance is obtained chiefly from sylvite and carnallite (page 389) It is purified by dissolving these minerals in water and fractionally crystallizing the salts that they contain In carnallite, potassium chloride is present with magnesium chloride, which is much more soluble and hence remains in solution as the potassium chloride crystallizes The separation from sodium chloride is fairly easy, since this impurity is less soluble than potassium chloride at temperatures above 30°, and its solubility changes but little between this temperature and 100° Potassium chloride, on the other hand, shows a greater range of solubility at different temperatures (page 198) In addition to serving as the source of other compounds of potassium, it is used chiefly as a fertilizer Most of the potash sold for fertilizer is potassium chloride, and 90 per cent of all the potash used in this country is used as fertilizer

Potassium bromide and potassium iodide are prepared by adding the halogen to a hot concentrated solution of potassium hydroxide For iodine the reaction is

$$6\ (K^+ + OH^-) + 3\ I_2 \longrightarrow 5\ (K^+ + I^-) + (K^+ + IO_3^-) + 3\ H_2O.$$

The solution is evaporated to dryness and is then heated with powdered carbon to reduce potassium iodate to the iodide After filtration to remove the excess of carbon, the potassium iodide is recovered by crystallization and may be purified by recrystallization

The iodide and bromide are used in preparing the corresponding silver salts, which are used in making the plates, films, and printing paper used in photography They also have some use in medicine, the bromide being used as a nerve sedative

24 Potassium Hydroxide

Potassium hydroxide is prepared electrolytically in a manner similar to the electrolytic preparation of sodium hydroxide, or it is made by treating potassium carbonate, in solution, with slaked lime In either case, the solution is evaporated, and impurities, such as the chloride, are removed by crystallization The hydroxide is then recovered by evaporation to dryness, and the solid is melted and cast into sticks, which usually contain considerable water Potassium hydroxide is very deliquescent, and since it absorbs water readily, it is used as a dehydrating and drying agent It is sometimes used to remove water and carbon dioxide simultaneously from air and other gases It removes carbon dioxide by reacting with it to form potassium carbonate Its solution is strongly basic in character It is more expensive than sodium hydroxide, and its use is consequently limited because the cheaper sodium hydroxide almost always serves equally as well

25 Potassium Carbonate (K_2CO_3)

Potassium carbonate cannot be made by the Solvay process In preparing sodium carbonate this process can be used, because sodium bicarbonate can be precipitated from the mixture of brine, ammonia, and carbon dioxide (page 382) Potassium bicarbonate, however, is more soluble and does not precipitate It can be prepared by heating potassium sulfate with carbon, which reduces the sulfate to potassium sulfide The sulfide is then mixed with calcium carbonate and heated to form potassium carbonate and calcium sulfide by double decomposition It is also made by electrolysis (page 383) and by leaching wood ashes (page 390) In the plant, or its products, potassium exists as salts of organic acids, such as tartaric ($H_2C_4H_4O_6$) or oxalic ($H_2C_2O_4$) Thus, we find cream of tartar ($KHC_4H_4O_6$) in grapes, and potassium acid

oxalate (KHC_2O_4) in rhubarb When plants containing these substances are burned, the carbon is converted into carbon dioxide, which then gives potassium carbonate by combining with potassium oxide, which is also one of the direct products of the combustion Potassium carbonate is also prepared by passing carbon dioxide into a solution of potassium chloride in which powdered magnesite ($MgCO_3$) is suspended.

$$3\ MgCO_3 + 2\ (K^+ + Cl^-) + H_2CO_3 \longrightarrow 2\ MgKH(CO_3)_2 \downarrow + (Mg^{++} + 2\ Cl^-)$$

The precipitate of $MgKH(CO_3)_2$ is filtered off and heated, whereupon it decomposes to form $MgCO_3$, K_2CO_3, and carbonic acid ($CO_2 + H_2O$) If the residue is mixed with water which is saturated with potassium chloride, more potassium carbonate may be obtained from $MgCO_3$

$$MgCO_3 + 2\ (K^+ + Cl^-) \longrightarrow (Mg^{++} + 2\ Cl^-) + K_2CO_3 \downarrow$$

This reaction depends upon the use of an excess of potassium chloride and upon the very soluble character of magnesium chloride as compared with potassium carbonate

Potassium bicarbonate is prepared by saturating a solution of the normal carbonate with carbon dioxide and evaporating the solution The carbonate is used in the manufacture of several salts of potassium and in the manufacture of glass and soap.

26 Potassium Nitrate (KNO_3)

This substance, commonly called saltpeter, was widely used by the alchemists. Until about 1904, it was essential in warfare for the production of black gunpowder, but smokeless powders and other forms of explosives have now completely replaced black gunpowder, which is a mixture of potassium nitrate (saltpeter), sulfur, and charcoal The three components must be finely ground and thoroughly mixed to promote extremely rapid combustion, since the value of the mixture as an explosive depends upon the liberation of a large volume of gases instantaneously when ignited The gases consist chiefly of free nitrogen, sulfur dioxide, carbon monoxide, and carbon dioxide The potassium nitrate provides the oxygen to oxidize the carbon and sulfur and also adds its reduced nitrogen, which contributes to the increase in volume attending the reaction Several solid substances are also produced, including the carbonate, sulfide, and sulfate of potassium These substances, mixed with particles of unburned carbon and sulfur, are responsible for the smoke that results from the explosion

Gunpowder was first used in military operations in the Battle of Crécy (1346) At one time, most of the potassium nitrate used to make this explosive was produced by allowing nitrogenous organic material to decompose in the presence of potassium carbonate Until recently, potassium nitrate was prepared from Chile saltpeter ($NaNO_3$) To understand the process employed for this purpose, the student is referred to Figure 92 Hot saturated solutions of sodium nitrate and potassium chloride are mixed When the solution is evaporated at a high temperature, salt first crystallizes, since it is the least soluble of the four substances that can be formed from the four ions present As evaporation is continued, more and more sodium and chloride ions are removed by the crystallization of salt, and the concentration of the potassium and nitrate ions left in the solution becomes greater and greater. When the concentration of these ions becomes equal to 130–140 g of potassium nitrate per 100 g of water, the salt crystals are removed from the hot solution, which is then allowed to cool Salt has about the same solubility in cold water as in hot, hence very little additional sodium chloride crystallizes as the solution is cooled The solubility of potassium nitrate decreases very rapidly, however, as the temperature falls, and therefore the crystals that form when the solution is cooled consist largely of the nitrate This may be purified by again dissolving in water and repeating the process of fractional crystallization

Potassium nitrate is also produced by means of the reaction between nitric acid and potassium chloride, and by the reaction of potassium chloride and nitrogen dioxide, which is made by oxidizing ammonia

Potassium nitrate forms white, rhombic crystals. It melts at 336°. It dissolves in water with the absorption of a relatively large amount of heat. Since it is not deliquescent, while sodium nitrate is, it is more desirable than the latter in the manufacture of gunpowder. It is a vigorous oxidizing agent, especially when used as the fused salt. When heated, it decomposes to form potassium nitrite and oxygen (page 67). Because it contains both potassium and nitrogen, it is a very valuable fertilizer. It is still used to manufacture black gunpowder for use in fireworks and in some blasting operations. It is also used in medicine and in curing meats. The red color of cured meats, such as "corned beef," is attributed to the use of potassium nitrate.

LITHIUM, RUBIDIUM, AND CESIUM

27. Lithium

This element was discovered in the form of its compounds, by Arfvedson, in 1817. Its name signifies "stone." Its chief sources are minerals of which *lepidolite* (California and Maine) and *amblygonite* (South Dakota) are the most important. Lithium compounds are present in small amounts in many igneous rocks. When these rocks decompose, the salts of lithium, along with those of potassium, sodium, and other metals, find their way into the soil and ground waters. Certain plants take up small amounts of lithium salts from the soil and, as in the case of potassium, the lithium appears as the carbonate in their ashes. This is true, particularly, of beets and tobacco. Many mineral waters contain lithium carbonate or other salts of this element; these are called "lithia waters."

The metal resembles potassium and sodium, both physically and chemically. It is prepared in the same manner. It is interesting as the lightest of the metals, its density is about one half that of water. The metal reacts directly with many elements, including nitrogen with which it readily forms the nitride, and hydrogen with which it forms the hydride. The latter substance is interesting since its fused state appears to contain *negative* hydrogen ions, when the fused lithium hydride is electrolyzed, hydrogen is liberated at the anode. The metal is used in a few alloys. Some of its most important compounds are lithium chloride ($LiCl$), lithium bromide ($LiBr$), lithium carbonate (Li_2CO_3), and lithium phosphate (Li_3PO_4). The carbonate and phosphate differ from the corresponding compounds of sodium and potassium in being only slightly soluble in water. The compounds of lithium find some use in medicine, in compounding artificial mineral waters, in manufacturing glass and enamel, and in producing red light in fireworks and other pyrotechnical materials. The last-named use depends upon the red light which lithium and its volatile compounds emit when heated in a flame.

28. Rubidium

The name of this element signifies "dark red" and refers to the red lines in the spectrum of the light that rubidium and its compounds emit when they are made luminous. The element was discovered by Bunsen in 1861. Some rubidium occurs with potassium in carnallite and with lithium in lepidolite. It is also found in the ashes of some plants (beets and tobacco), and must therefore be present in small amounts in the soil. The metal may be prepared by heating its chloride with *misch metal*, which contains several of the so-called rare-earth metals. It resembles potassium and sodium but is considerably more active. Its compounds resemble those of the other elements of the family.

29. Cesium

Cesium was discovered by Bunsen in 1860. Its name means "sky blue" and refers to blue lines in the element's spectrum. Small amounts of it occur in the soil, in plant ashes, in carnallite, and in lepidolite. The most important source, however, is the

mineral *pollucite*, which is a cesium aluminum silicate found in New England. Cesium forms compounds which are similar to those of the other alkali metals. It is the most electropositive of all the elements. At temperatures above 28.5° it is a liquid. In the air it oxidizes with almost explosive violence. Cesium is used in manufacturing an alloy used in radio tubes. Both cesium and rubidium are used in making photoelectric cells. This use depends upon the property of these metals to emit electrons when they are exposed to light.

30. Identification and Separation of the Alkali Metals

The alkali metals may be detected by examining the color of the Bunsen flame which results when a platinum wire is dipped in a sample of the material under examination and then placed in the flame. This method is not satisfactory if more than one of the alkalies, or other metals which color the flame, are present. If both sodium and potassium are present, the yellow light of sodium can be absorbed by a piece of blue glass, which transmits the violet color of the potassium flame. The light from the flame may be analyzed accurately, however, by means of the spectroscope (page 231). Although two elements may emit light of almost the same color, when they or their compounds are made luminous, the spectroscope will separate these colors and will show characteristic lines corresponding to different wave-lengths. Spectroscopic methods are used, almost exclusively, to detect lithium, rubidium, and cesium.

Sodium may be detected by the two yellow lines in its spectrum. It may also be detected and separated from other ions by forming slightly soluble salts of the metal. Some of these salts are: sodium pyroantimonate ($Na_2H_2Sb_2O_7$), sodium fluosilicate (Na_2SiF_6) and sodium magnesium uranyl acetate ($NaMg(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 9H_2O$).

Potassium is detected by the violet color which it imparts to the flame or by the formation of the following salts which are slightly soluble:

Potassium fluoborate (KBF_4)
Potassium cobaltic nitrite ($K_3Co(NO_2)_6$)
Potassium perchlorate ($KClO_4$)
Potassium picrate ($C_6H_2(NO_2)_3OK$)
Potassium fluosilicate (K_2SiF_6)
Potassium acid tartrate ($KHC_4H_4O_6$)

Lithium may be separated from the other alkali metals by making use of the fact that its carbonate and phosphate are much less soluble in water than the same salts of the other elements of the family.

Review Exercises

1. Enumerate the products which are formed and the chemical changes that occur at the electrodes when (1) an aqueous solution of sodium chloride is electrolyzed and (2) when fused sodium chloride is electrolyzed.
2. Why is it not commercially practical to produce sodium hydroxide by the reaction of metallic sodium with water?
3. Why is sodium classified as a metal?
4. Compare the advantages of producing sodium hydroxide electrolytically with those of the process in which sodium carbonate and slaked lime are used.
5. Why is sodium hydroxide classified as a base?
6. Ten liters of normal sodium hydroxide solution are prepared by allowing metallic sodium to react with 1000 ml. of water and then diluting the solution to 10 liters. How much sodium was used?
7. What weight of sodium carbonate must be used with an excess of calcium hydroxide to produce 100 lbs. of sodium hydroxide? Assume that there is no loss in the process.
8. What impurities are usually present in the sodium hydroxide produced by the electrolytic process? What impurities are present in sodium hydroxide that has been exposed to the air?
9. What volume of half normal (N/2) sulfuric acid solution is required to neutralize 10 liters of normal sodium hydroxide solution?
10. How would you proceed to obtain a very nearly pure sample of sodium chloride from sea water?
11. What is the original source of the salt in the sea? What is the explanation of the origin of the deposits of sodium chloride that are found in various regions of the world?
12. Why does potassium chloride cost more than sodium chloride?
13. Starting with 100 lbs. of salt, what weight of

sodium carbonate could be produced by the Solvay process?

14 Identify the following substances or materials, which have been described in this chapter sal soda, soda ash, albite, orthoclase, lepidolite, pollucite, sylvite, carnallite, potash, caustic soda, baking soda, Glauber's salt, rock salt, halite, gunpowder, lye, antichlor

15 What substances would you use and how would you proceed to prepare the following substances from the sources indicated?

KNO_3 from KCl
K_2S from K_2SO_4
K_2SO_4 from KCl
K_2CO_3 from KCl

16 Which of the alkali metals should francium resemble most closely? What would be some of the most likely sources of this element?

17 What is the common structural feature possessed by the atoms of all alkali metals? From the atomic weights and atomic numbers of the elements of this family, state (1) the number of protons and neutrons in the nucleus of an atom of each and (2) the number of electrons in each group or level

18 Which of the elements of this group most readily forms positive ions? Which is least active in this respect? Account for the difference

19 What are the sources of potassium compounds in the United States?

20 Compare the members of this family of elements with respect to the properties listed below activity, formulas of oxides, chlorides, and sulfates, colors which they impart to a flame, density, melting point, and boiling point, physical state at ordinary temperature, solubility of salts, etc Supplement data from text with data from handbooks and other sources

21 What weights of ammonia, carbon dioxide, and salt are required to produce a ton of sodium carbonate by the Solvay process? Although an excess of some of these raw materials is used in practice, base your calculations upon the minimum quantities required.

22 What weight of sodium hydroxide can be produced from two tons of sodium carbonate by the reaction employing calcium hydroxide?

23 What weight of salt would be required to produce the sodium sulfate used in this country annually — 400,000 tons? (It is not, however, all made from salt)

24 If the hydrogen chloride produced at the same time (see question 23) were dissolved in water to make a solution containing 36 per cent of HCl and having a density of 1 18, what would be the volume, in liters, of this solution?

25 What weight of iodine will react with the sodium thiosulfate that can be produced from 100 g of sodium sulfite?

26. A sample of pure sodium carbonate was treated with excess hydrochloric acid, and the carbon dioxide liberated occupied a volume (standard) of 224 ml What was the approximate weight of the original sample?

References for Further Reading

Davy, Sir H , *The Decomposition of the Fixed Alkalies* Alembic Club Reprint, No 6, Edinburgh E and S Livingstone, 1808

Hou, T P , *Manufacture of Soda* Am Chem Soc Monograph, No 65, New York Reinhold Publishing Company, 1941

Minerals Yearbook Washington, D C U S Dept of Interior (published annually)

Riegel, E R , *Industrial Chemistry*, pp 61, 150.

Temple, J E , *Industrial Development of Searles Lake Brines* New York Reinhold Publishing Company, 1929

Alkali Industry *Ind and Eng Chem* , **28**, 627 (1936).

Baking Powders *J Chem Ed* , **3**, 492 (1925), **9**, 1340 (1932)

Potash *J Chem Ed* , **3**, 749, 1109 (1926), **4**, 230 (1927), **7**, 737 (1930), *Ind and Eng Chem* , **23**, 78, 84 (1931), **26**, 493 (1934), **28**, 956 (1936), **29**, 333, 475 (1937), **32**, 1171 (1940), *Chem and Met Eng* , **37**, 728 (1930), **38**, 666 (1931), **40**, 172 (1933), **42**, 128, 691 (1935), **45**, 484 (1938), **48**, 77 (1941), *Chem and Eng News*, **22**, 1994 (1944)

Salt *J Chem Ed* , **9**, 407 (1932), **12**, 203 (1935), *Chem and Met Eng* , **30**, 426 (1924), **39**, 338 (1932), **42**, 124 (1935), *Ind and Eng Chem.*, **23**, 336 (1931), **27**, 1274, 1411 (1935)

Sodium Carbonate (Soda). *Chem. and Met Eng* , **40**, 126 (1933); **41**, 253, 408, 410 (1934), **45**, 144 (1938), **49**, 2 (1942); *Ind. and Eng. Chem* , **23**, 478 (1931), **27**, 627 (1935).

27

SOLUTIONS OF ELECTROLYTES

I came to my professor, Cleve, whom I admire very much, and I said, "I have a new theory of electrical conductivity as a cause of chemical reactions" He said, "This is very interesting," and then he said, "Goodbye"

ARRHENIUS

1 Introduction

At different times in our earlier discussions, we have used the term *ion*, and we have referred to solutions of different acids, bases, and salts as solutions containing ions We have learned to think of an ion as an atom or radical that possesses an electrical charge Substances such as sodium chloride are ionized in their crystalline state, and atoms and molecules of gases can be ionized by subjection to bombardment by electrons or alpha particles or by exposure to X-rays In the study of chemistry, however, we are concerned primarily with the ions that exist in solutions

In the chapter dealing with atomic structure, we have learned that the electrical charges of ions are acquired when single atoms or the atoms of radicals possess more or fewer electrons than the number they possess in their free state A positive charge results when an atom loses electrons, a negative charge is acquired when an atom gains electrons The number of units of charge that an ion possesses is equal to the number of electrons that the atom has gained or the number that it has lost Since substances such as sodium chloride and sodium hydroxide are composed of ions even in the crystalline form, it is reasonable to assume that these substances exist in solutions, also, as ions Acids, such as hydrochloric, may form ions when they react with molecules of the solvent (page 155) in which they dissolve, and they may also form ions when they react with other substances (bases) that can accept protons from them

This much we have already learned about ions in preceding chapters We shall now proceed to deal more specifically and more thoroughly with the subject of ionization and of the properties of solutions that contain ions Our ideas and theories on this subject have changed materially as more and more information has been acquired concerning the behavior of such solutions After a brief discussion of early views of the properties and behavior of solutions containing electrolytes, we shall first study the comprehensive theory of ionization formulated by Arrhenius at a time when little or nothing was known about the structure of matter and when all substances were thought to be composed of molecules We shall then see how this theory has been modified, in some respects, to bring it into closer harmony with our knowledge of the structure of the atom, the structures of crystals, and the general composition and behavior of electrolytes

2. Early Views on the Behavior of Electrolytes

The terms *electrolyte* and *non-electrolyte* were first used by Faraday in his investigations of solutions as conductors of the electrical current Faraday assumed that a solution which conducted the current contained particles moving through the liquid medium between the two electrodes

and carrying the current across with them It was almost necessary to think of these particles as themselves possessing electrical charges, in order to explain why some of them moved toward the negative electrode while others moved toward the positive electrode Faraday termed these particles *ions*, a name derived from a Greek word meaning "to go" He called the ions which moved toward the positive electrode (anode) *anions* and those which moved toward the negative electrode (cathode) *cations* The cations were thought, therefore, to carry a positive charge and the anions a negative charge Faraday believed that these ions were produced from uncharged molecules of the electrolyte under the influence of the difference of potential between the two electrodes In other words, it was thought that sodium chloride existed in solution as *molecules* until two electrodes, which were connected to the two terminals of a battery, were immersed in the solution, whereupon the potential between the electrodes pulled the two parts of the molecule away from each other. Many uncertainties existed in the theory It was difficult to say whether the difference of electrical potential between the electrodes split up all the electrolyte, or if not, just what molecules, or molecules in what part of the solution, were affected One explanation which was suggested is diagramed in Figure 191 It was said that the molecule nearest the anode gave up a chlorine atom to be liberated at this electrode; the molecule next in line then passed its chlorine atom on to the sodium from which the chlorine atom was first separated, and so on from molecule to molecule across the solution Similarly, at the cathode the molecule nearest this electrode allowed a sodium atom to be liberated, whereupon the molecule next in line shifted its sodium atom to the first, and so on from molecule to molecule This explanation did not meet with any lasting favor, however, because many facts learned about conducting solutions soon made it evident that the passage of the current and the impression of the electrical potential between the two electrodes had nothing to do with the formation of ions in the solution It became more and more apparent that the solutions contained ions even before electrodes were placed in them The recognition of this condition marked the next step in the development of the theory of ionization

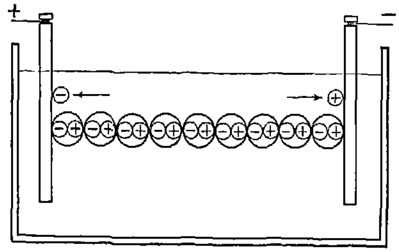


Figure 191 An Early Explanation of the Action of Electrolytes

ARRHENIUS'S THEORY OF IONIZATION

The conclusion announced in the last sentences of the preceding paragraph was the central idea that Svante Arrhenius presented in his doctor's dissertation in 1887 His thesis concerned the behavior of solutions of electrolytes, and contained several assumptions, all of which had to do with the independent existence of ions in solutions which conduct the current Until quite recently, these assumptions constituted our theory of ionization or *electrolytic dissociation* For several years Arrhenius's theory served as the sole guide and working hypothesis for investigations into the properties of solutions of electrolytes and into reactions between electrolytes in solution, and even at present, it is still extremely useful and important, although some of the original assumptions have been replaced by new and in some instances, radically different concepts These changes are to be regarded, however, as modifications of the original theory of Arrhenius rather than as parts of an entirely new theory that has been evolved to explain the behavior of electrolytes in solution

3 A Brief Summary of Arrhenius's Theory

Before attempting to present the many lines of evidence that support it, we shall summarize, very briefly, the essential points in Arrhenius's original theory

(1) Ions are produced by the *dissociation of molecules* of salts, acids, and bases in certain solvents, of which water is the most important

(2) Ions are electrically charged. When a molecule dissociates, it produces one or more positively charged ions and one or more negatively charged ions. The sum of the charges on all the positive ions produced by a molecule is equal to the sum of the charges on all the negative ions produced by the same molecule.

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$$
$$H_2SO_4 \longrightarrow H^+ + H^+ + SO_4^{=}$$
$$BaCl_2 \longrightarrow Ba^{++} + Cl^- + Cl^-$$

The solution, therefore, remains electrically neutral.

(3) Those compounds whose aqueous solutions do not conduct the electrical current do not produce any ions.

(4) The ionization of an electrolyte is not complete except in extremely dilute solutions. In ordinary solutions the ions produced by the dissociation of molecules are in equilibrium with undissociated molecules.

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

Each electrolyte is assumed to have a specific ionizing tendency; hence, the percentages of the molecules of different electrolytes which must ionize to establish equilibrium differ widely. The ability of the solution of an electrolyte to conduct the current is assumed to depend upon the degree of ionization of the solute. When the solution is made more dilute, it is assumed that a greater quantity of the electrolyte exists in the ionic rather than the molecular state; that is, the percentage of ionized electrolyte increases. In the more dilute solutions, the ions are more widely scattered, and the chances that they will meet and recombine are fewer.

4. Evidence that Supported the Theory

Let us now examine some of the facts upon which the theory of Arrhenius was based. In studying these facts, *let us understand that we are interpreting them as Arrhenius did.* Later, we shall examine the same facts again and, in some instances, we shall learn that somewhat different interpretations are not only possible but are now preferred. For the present, however, we shall examine certain properties of the solutions of electrolytes just as Arrhenius studied them in 1887, and we shall see how he explained them and why he explained them as he did.

5. Reactions Between Electrolytes in Solution

One of the first indications that salts, acids, and bases form ions in aqueous solutions was observed when the reactions of these substances in solution were compared with the reactions of the same substances in the solid, or dry, condition. The effect of water in promoting the chemical activity of many substances has already been mentioned in several instances (e.g., page 348). Sometimes, as in some reactions involving oxidation, water appears to act as a catalyst. In other reactions involving (usually) double decomposition between salts, acids, and bases, water appears to make the double decomposition possible. Reactions of this kind, which do not occur when the dry substances are mixed, occur easily and rapidly when the substances are first dissolved in water and the solutions are mixed. In double decomposition, the reacting substances, *if they consist of molecules*, must first dissociate into *parts* of molecules, and these parts then recombine in a different way to produce new substances. Thus, in the reaction of sodium sulfate and barium chloride, each substance appears to dissociate first into two parts.

$$Na_2^+|SO_4^{=} \qquad Ba^{++}|Cl_2^-$$

Barium then combines with the sulfate radical to produce barium sulfate, which precipitates from the solution, since it is very slightly soluble. If this substance is removed by filtration, and the filtrate is evaporated to dryness, crystals of sodium chloride are formed. The formation of the precipitate of barium sulfate is almost instantaneous, a fact which indicates that the barium and the sulfate particles exist in solution independently of the other parts of their original compounds, and that they do not have to be liberated as the reaction proceeds. If finely powdered barium chloride and sodium sulfate are mixed, no noticeable reaction occurs.

The failure of a reaction to occur under these conditions indicates that conditions for a double decomposition are not favorable, Arrhenius interpreted this failure as an indication that barium and sulfate ions were produced only in solutions of the salts, and that these particles therefore could not combine to form barium sulfate until the original substances were dissolved

A more definite and convincing example of a similar character may be observed by mixing lead nitrate and ammonium chromate first in the dry, powdered state and then in solution For the dry substances, there is no indication of a reaction of any kind at ordinary temperature When the mixture is heated, a reaction does occur, changes in the color of the mass become apparent, and gases, which also may be colored, are evolved But each substance acts in the same manner, when the mixture is heated, as it would if it were heated alone, in short, each decomposes more or less in its own way Lead nitrate, for example, decomposes to form the oxide, free oxygen, and nitrogen dioxide (brown)

$$2\ Pb(NO_3)_2 \longrightarrow 2\ PbO + 4\ NO_2 + O_2$$

When solutions of lead nitrate and ammonium chromate are mixed, a very definite reaction occurs immediately, and a yellow precipitate of lead chromate forms If lead chromate is removed by filtration, and the filtrate is evaporated, ammonium nitrate is obtained as the other product of the reaction

$$(Pb^{++} + 2\ NO_3^-) + (2\ NH_4^+ + CrO_4^=) \longrightarrow PbCrO_4 \downarrow + 2\ (NH_4^+ + NO_3^-)$$

Here again, double decomposition, which occurs very easily in solution, fails to occur in the dry state of the reactants The most plausible reason for the failure is that the parts of the original substances from which the products are formed are not free and intimately mixed in the solid state In solution, the different particles appear to be ready to combine as soon as the two substances are mixed

The particles of salts, acids, and bases that participate in double decomposition reactions are the same particles of these substances that migrate toward the electrodes when solutions of these substances are electrolyzed Thus, cupric sulfate always reacts in aqueous solutions, whenever it takes part in a double decomposition, to form a new copper compound and the sulfate of some other element

$$(Cu^{++} + SO_4^=) + (Ba^{++} + 2\ Cl^-) \longrightarrow BaSO_4 \downarrow + (Cu^{++} + 2\ Cl^-)$$

The same particles (Cu^{++} and $SO_4^=$) of cupric sulfate migrate toward the electrodes during the electrolysis of a solution of this salt In neither case do such particles as CuS and O_4 or CuSO and O_3 ever appear Furthermore, the barium from any soluble barium salt or from barium hydroxide, $Ba(OH)_2$, and the sulfate radical from any soluble sulfate react always in solution to form the same product ($BaSO_4$)

6 Reactions of Electrolytes and of Non-Electrolytes Compared

Compounds whose solutions do not conduct the electrical current do not enter into double decomposition reactions at all readily, and many of them do not take part at all in this kind of chemical change The reactions in which they do participate are not as definite as the reactions that occur in solutions of acids, bases, and salts, nor can the results of such reactions be predicted as simply or as accurately as can be done for the reactions of salts, acids, and bases Furthermore, reactions between non-electrolytes are much slower, as a rule, than reactions between electrolytes

Basing our arguments upon such facts as were known to Arrhenius, it would be possible, of course, to assume that reactions between electrolytes in solutions involve whole molecules of the reactants, but our assumption would not be at all probable If it were, a reaction could not occur until the necessary number of molecules of each

kind met The molecules would then have to dissociate into parts before the new substances could be formed, and the course of the reaction would therefore involve several steps, the final product could be formed only after the first steps had occurred It is difficult to believe that reactions could be as nearly instantaneous as most of the reactions of electrolytes are, if they followed such a step-by-step course

It is interesting in this connection to compare the reaction of two electrolytes, such as hydrochloric acid and sodium hydroxide, with the reaction between acetic acid and ethyl alcohol

$$HC_2H_3O_2 + C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_5C_2H_3O_2 + HOH$$

The former is practically instantaneous The second reaction proceeds very slowly, at ordinary temperature, it is going on even after several weeks Both reactions are double decompositions The difference in speed must result from differences in the number of particles that are free at any one time to form the products of the reaction Ethyl alcohol is classed as a non-electrolyte, and hence we should not expect to find, either in the pure state or in solution, that it contains ethyl and hydroxyl particles The fact that the reaction in which these radicals combine with the H^+ and $C_2H_3O_2^-$ particles of acetic acid is extremely slow is a fair indication that ethyl alcohol does not dissociate into such particles in solution

Another interesting example of the difference between electrolytes and non-electrolytes is shown in the behavior of sodium chloride as compared with carbon tetrachloride (CCl_4) or chloroform ($CHCl_3$). Any soluble chloride, such as NaCl, reacts immediately in solution with silver nitrate to form silver chloride, which precipitates as a white, "curdy" substance, but when silver nitrate is added to carbon tetrachloride or chloroform no such reaction occurs This can only mean that in substances such as sodium chloride, the chlorine is relatively free to combine with silver, and that the silver of silver nitrate is free to combine with chlorine, but in carbon tetrachloride and chloroform the chlorine is not free, and silver chloride cannot be formed

All of the differences that we have noted between the behavior of electrolytes and non-electrolytes indicate that the former produce ions in their solutions and that the latter do not It must be admitted, however, that the evidence from this source is not entirely conclusive The suggestion that ions must be present in certain solutions and absent in others encourages a search for more conclusive evidence in other directions Such evidence is not difficult to find

7 Abnormalities of Solutions of Electrolytes

One of the most important lines of evidence that led Arrhenius to conclude that solutions of salts, acids, and bases contain ions deals with the vapor pressures, boiling points, freezing points, and osmotic pressures of these solutions From our study of solutions we have found that very definite regularities may be expected of solutions with respect to these four physical properties To be exact, we have learned that *all solutions which contain one gram-molecular weight of any solute in 1000 g of a given solvent should have, if the solute is composed of molecules and if these molecules remain chemically unchanged when the solution is made, the same vapor pressure, boiling point, freezing point, and osmotic pressure* We have interpreted these regularities as meaning that the effect of the solute in each of these four respects is proportional to its mole fraction in the mixture, the effect of the solute in lowering the freezing point of the solvent, for example, depends only upon the number of molecules (or particles) of the solute mixed with a certain number of molecules (the number in 1000 g) of the solvent The molecules of one substance produce the same effects as the molecules of another substance

When we observe the vapor pressures, boiling points, freezing points, and osmotic pressures of solutions of electrolytes, we find, however, that these regularities no longer

exist. We call these departures from the normal or regular behavior of solutions the *abnormalities* displayed by solutions of electrolytes, and upon them rests one of the most decisive arguments in favor of the ionization theory. Let us consider specific cases.

8. The Abnormal Boiling Points of Solutions of Electrolytes

We might expect that a solution containing one gram-molecular (or gram-formula) weight of sodium chloride in 1000 g. of water would boil at the same temperature as a sugar solution of the same concentration, i.e., it should boil at 100.52°. This would be true if, as Arrhenius thought, sodium chloride were composed of molecules, and if these molecules were not changed into ions when they dissolved in water. The solution of sodium chloride boils, however, at 100.97°, and the elevation (0.97°) of the boiling point is almost twice the elevation produced by a gram-molecular weight of sugar dissolved in the same weight of water. How can this be? Arrhenius answered this question — still assuming that undissolved sodium chloride is composed of molecules — as follows:

(1) The elevation of the boiling point depends solely upon the relative number of particles of solute mixed with a definite number of molecules of the solvent. This general principle appears almost certainly true as we study the effect of non-electrolytes upon the boiling point of the solvent.

(2) Gram-molecular weights of all substances contain the same number of molecules. Hence, if we dissolve gram-molecular weights of sugar and salt in the same weights of water, we should form solutions containing the same number of molecules. These solutions should boil, therefore, at the same temperature. But they do not.

(3) The boiling point of the salt solution indicates, in accordance with (1), that this solution contains almost twice as many solute particles as the sugar solution.

(4) The conclusion reached in (3) can be true only if almost all of the molecules of salt — if salt is composed of molecules — break up in the solution, each molecule forming two particles, and if each particle has the same effect as a whole molecule of sugar. The fact that the elevation of the boiling point is not quite twice as great as the elevation caused by an equal number of sugar molecules indicates that not all of the molecules of salt break up in the solution. The solution may therefore contain some molecules that are not ionized.

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-$$

The elevation of the boiling point for a solution containing one gram-molecular weight of calcium chloride ($CaCl_2$) in 1000 g. of water is between two and three times as great as the elevation produced by one gram-molecular weight of sugar. This abnormal effect can be explained if we assume that almost all of the molecules of calcium chloride break up into three ions each.

$$CaCl_2 \rightleftarrows Ca^{+++} + Cl^- + Cl^-$$

Similarly, the elevation of the boiling point for a solution containing one gram-molecular weight of ferric chloride ($FeCl_3$) in 1000 g. of water approaches four times the normal elevation. In other cases, the elevation is only a very little more than the normal elevation of 0.52°, but it is definitely greater than this value. Only a very few of the molecules of the solute in these solutions appear, therefore, to ionize.

9. The Abnormal Freezing Points of Solutions of Electrolytes

The lowering of the freezing point of water by non-electrolytes is as regular as the elevation of the boiling point. Molal aqueous solutions of sucrose, glucose, and glycerine freeze at −1.86°. But for solutions of electrolytes abnormal lowering of the freezing point is observed, and the extent to which the effect is abnormal is of the same order of magnitude as the abnormal elevation of the boiling point by the same solute. Thus, the freezing point of a solution containing one gram-molecular weight of sodium chloride in 1000 g. of water is −3.42°, which is almost twice the normal lowering of the freezing

point in a molal solution. It is actually $\frac{3.42}{1.86} = 1.84$ times as great. Here again, we must assume that almost all of the molecules in the gram-molecular weight of salt — if it consists of molecules — break up to form two particles (ions) each. The ratio of the lowering of the freezing point for the sodium chloride and for the same concentration of a non-electrolyte is approximately the same as the ratio of the elevations of the boiling point in the two solutions. The latter ratio is $\frac{0.97}{0.52} = 1.84$. The fact that the two ratios are approximately equal indicates that the same number of particles are present in the sodium chloride solution at the boiling and freezing points of the solution.

10. The Osmotic Pressure of Solutions of Electrolytes

We have learned (page 212) that the osmotic pressure of dilute solutions of non-electrolytes is directly proportional to the number of molecules of solute present in a solution containing a fixed number of molecules of solvent. We have seen, also, that solutions containing the same number of molecules of different non-electrolytes (per 1000 g. of solvent) have the same osmotic pressure. These solutions must therefore contain the same number of particles of the different solutes. If we compare the osmotic pressures of solutions of non-electrolytes with those of solutions containing the same molal concentrations of acids, bases, and salts the latter are found always to be greater than the former. Once again we must conclude that the solutions of electrolytes contain a greater number of particles than corresponds to the molecular concentration, and that at least some of the solute molecules ionize in the solution. Since the osmotic pressure depends upon the relative number of *particles* of solute, each ion has the same effect upon the osmotic pressure as an entire molecule would have.

11. The Molecular Weights of Electrolytes

The molecular weights of non-electrolytes can be determined from the boiling points and freezing points of their solutions in suitable solvents. This method was described and illustrated in the chapter that deals with solutions (page 212). When the same method is applied to salts, acids, and bases, the molecular weights calculated from freezing- or boiling-point data are always too small. We should expect such results, since the method of determining the molecular weight rests upon the principle that a definite number of particles (6.02×10^{23}) will produce a definite elevation of the boiling point (0.52° for water) and an equally definite lowering of the freezing point (1.86°) when dissolved in 1000 g. of solvent. Now the ions which are produced in solutions of electrolytes have the same effect upon the properties of the solution as whole molecules. The freezing point of a solution containing in all 6.02×10^{23} sodium and chloride ions in 1000 g. of water would be −1.86°. Similarly, a solution containing the same weight of water and a total of 6.02×10^{23} sodium ions, chloride ions, and sodium chloride molecules would freeze at the same temperature. It is evident, therefore, that we cannot take the weight of sodium chloride, or the weight of any other electrolyte, which lowers the freezing point of 1000 g. of water to −1.86°, as the gram-molecular weight, if by the gram-molecular weight we mean the weight of the substance that contains 6.02×10^{23} *molecules* of the substance.

A solution containing 58.46 g. (the gram-molecular weight) of sodium chloride in 1000 g. of water freezes at −3.42°. Using the ordinary procedure for calculating molecular weights, we should set up the following proportion and solve for x, the molecular weight of sodium chloride:

$$3.42° : 1.86° :: 58.46 : x$$
$$x = 31.8$$

From this evidence alone, we should conclude that the molecular weight of sodium chloride is 31.8. This number corresponds, however, to an impossible formula — approximately $Na_{1/2}Cl_{1/2}$ — and cannot be correct; the simplest possible formula is NaCl, which corresponds to a molecular weight of 58.46. The difficulty arises, evidently, because the 6.02×10^{23} particles that lower the freezing point to −1.86° consist of approximately

3.02×10^{23} sodium ions and 3.01×10^{23} chloride ions and not 6.02×10^{23} molecules of sodium chloride.

12 Percentage of Ionization

From the data presented above, it is possible to calculate — *upon the basis of Arrhenius's theory* — the percentage of sodium chloride molecules in the molal solution that ionize and the percentage of those that do not. If the solution froze at $-1.86°$, it would be evident that the number of particles (in 1000 g. of water) corresponds exactly to the number of molecules in a gram-molecular weight of the solute; hence we should decide that none of the molecules in this solution is ionized. To take the other extreme, if the freezing point of the solution were $-3.72°$ it would appear that each molecule produces two ions, and that 100 per cent of the molecules are ionized. Actually, the freezing point is $-3.42°$, which is between $-1.86°$ and $-3.72°$. Hence a number of molecules, somewhere between zero and 100 per cent of the entire number present, appear to be ionized. The apparent percentage of ionized sodium chloride can be calculated easily from these facts. If the solute were completely ionized, the lowering of the freezing point *in excess of the normal value* would have been $3.72° - 1.86° = 1.86°$. Instead, the freezing point is lowered $3.42° - 1.86° = 1.56°$ more than it would be if no sodium chloride were ionized. The percentage of ionized solute is, therefore, $\frac{1.56}{1.86} \times 100 = 84$ per cent.

For some solutes the freezing points of molal solutions are only slightly lower than $-1.86°$. The percentages of ionization of these substances are very small; such substances are classified as weak electrolytes. From freezing-point data, it may be shown that the apparent degree of dissociation of acetic acid (molal concentration), for example, is only about 1.3 per cent. The apparent degrees of ionization of other salts, acids, and bases are given in Table 23 on page 437.

13 Heats of Neutralization

When equal volumes of solutions containing equivalent weights of different strong acids and different strong bases are mixed, and the acids and bases neutralize each other, experimental results show that practically the same quantity of heat is liberated in each reaction.

The following reactions are for normal (1 N) solutions of very strong, or active, acids and bases. (The equations are written as Arrhenius would have written them instead of in the ionic form that we use elsewhere.)

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O + 13{,}700 \text{ cal}$$
$$HNO_3 + NaOH \longrightarrow NaNO_3 + H_2O + 13{,}700 \text{ cal}$$
$$HCl + KOH \longrightarrow KCl + H_2O + 13{,}700 \text{ cal}$$
$$HNO_3 + KOH \longrightarrow KNO_3 + H_2O + 13{,}700 \text{ cal}$$

The liberation of the same quantity of heat by each of these chemical reactions indicates that one change, and only one change, occurs in each case. As the only reaction common to all is the one between hydrogen and hydroxyl groups to form molecules of water, we must conclude that the constant heat of neutralization is the heat liberated when 18.016 g. of water is produced from the ions. If true, this statement means that both the base and the acid, as well as the salt, exist in the solution as independent ions. If the molecules of base and acid first had to be separated into ions, and if these ions then combined to form the salt as well as water, we could not expect that the different reactions would show the same ultimate heat change. In each reaction the only change that occurs is the formation of a molecule of water from hydrogen and hydroxyl ions. For each gram-molecular weight of water thus produced, 13,700 calories are liberated. We shall write the equation, therefore, to show that the acid and the base exist in the ionic state in the beginning, and that at the end we have ions of the salt and molecules of water.

$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (Na^+ + Cl^-) + H_2O.$$

Here is one argument, therefore, to justify the ionic form of equations that we have used previously and shall continue to use for reactions of strong electrolytes. If there is logic in this argument, we should expect to find that weak acids and weak bases liberate variable quantities of heat upon neutralization. In these cases we should expect that some energy would have to be expended to separate the ions before the neutralization reaction could occur. Like other reactions, some of these changes might be exothermic and some endothermic. Hence, the ultimate heat effect may be greater than the constant heat of neutralization of strong acids and strong bases, or it may be less. The heats of neutralization of a few weak acids and bases are shown below. These values are for equivalent weights and assume fairly dilute solutions. In the equations below, strong electrolytes like sodium hydroxide are shown by ionic formulas, but weak electrolytes like hydrofluoric acid are shown by molecular formulas.

$$(Na^+ + OH^-) + HF \longrightarrow (Na^+ + F^-) + H_2O + 16{,}270 \text{ cal}$$

(Heat is liberated as HF ionizes.)

$$(Na^+ + OH^-) + H_2CO_3 \longrightarrow (Na^+ + HCO_3^-) + H_2O + 11{,}016 \text{ cal}$$

(Heat is absorbed by the reaction, $H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-$.)

$$(Na^+ + OH^-) + HClO \longrightarrow (Na^+ + ClO^-) + H_2O + 9980 \text{ cal}$$

(Heat is absorbed by the reaction, $HClO \rightarrow H^+ + ClO^-$.)

$$(Na^+ + OH^-) + H_2S \longrightarrow (Na^+ + HS^-) + H_2O + 7740 \text{ cal}$$

(Heat is absorbed by the reaction, $H_2S \rightarrow H^+ + HS^-$.)

14. Thermoneutrality

Let us consider a solution in which both potassium chloride and sodium nitrate are present. If this solution is evaporated at a relatively high temperature to drive off a portion of the water, and then cooled to 10°, crystals consisting chiefly of potassium nitrate will form. We might conclude, therefore, that the following reaction occurs:

$$KCl + NaNO_3 \longrightarrow KNO_3 + NaCl$$

If the two salts in the beginning and those at the end of the reaction exist in the molecular state, we should expect some heat change to be evident as the reaction takes place. We might expect energy to be required to separate potassium chloride and sodium nitrate into their ions and perhaps a release of energy when these same ions combined again to form the two products. The ultimate effect might be, of course, either a positive or a negative heat of reaction. But strangely enough, solutions of these two substances (KCl and $NaNO_3$) may be mixed without any observable heat change at all. This result can have only one explanation: no reaction occurs in the dilute solution of these substances. We must think of the separate solutions of KCl and $NaNO_3$ as containing K^+ and Cl^- ions and Na^+ and NO_3^- ions, respectively. When the solutions are mixed, all four ions remain in their independent states, and here is no combination to form molecules of KNO_3 and NaCl. It is only when the solution is concentrated, by evaporation, that observable products of the reaction are obtained in the form of crystals of one or more substances.

15. Electrolysis

Thus far, the evidence which has been discussed in favor of the theory of ionization does not indicate that the particles produced in solutions of electrolytes are electrically charged. The evidence that ions are charged, and also information concerning the magnitude of their charges, is obtained by studying the electrolysis and electrical conductivity of the solutions that contain them.

Let us consider the electrolysis of a solution of hydrochloric acid. Let us assume that this solution does contain positively charged hydrogen ions and negatively charged chloride ions. Molecules of hydrogen chloride may or may not be present; we are not especially concerned with that question at this time, because such molecules, being without charge, would play no part directly in electrolysis. The two electrodes are connected to the two terminals of a storage battery, or to some other source of direct current, which maintains a difference of potential between them. In an ordinary, three-cell storage battery this difference of potential is about

six volts. As soon as the electrodes are placed in the solution, hydrogen migrates toward the cathode, and chlorine toward the anode. At the electrodes, the two elements are changed from the condition in which they exist in a solution of hydrochloric acid to the free state, and they then escape as gases from the solution.

We note, first, that the hydrogen and chlorine must be in a different state in solution as compared with their condition after they are liberated at the electrodes; there is no indication, for example, that the solution contains free chlorine. Secondly, there is clear evidence that some change occurs at the electrodes, a change that converts them from one state into the other. In the third place, we note that in the solution the two elements must be more or less independent of each other because one moves toward one electrode and the other moves toward the other electrode. Why should hydrogen move toward the electrode upon which the battery maintains a negative charge, unless its atoms in the solution are positively charged? Similarly, must not the chlorine atoms possess negative charges, since they migrate always toward the positive electrode? In what other respect could hydrogen and chlorine atoms in solutions differ from the free atoms of these elements? If the two kinds of atoms are oppositely charged in the solution, they must be uncombined. If they existed in the form of molecules of HCl, the charge of one would neutralize the charge of the other, and the electrically neutral particles would not be attracted by the electrodes. For an explanation of electrolysis based upon present-day information regarding electrolytes, refer to page 110.

16. Are Ions Produced only when an Electrical Potential is Impressed Between the Electrodes?

Our explanation of electrolysis and the electrical conductivity of solutions in the preceding section appears to be the only reasonable interpretation of these phenomena, and the fact that it fits the case so well indicates convincingly that ions must exist in conducting solutions. One question, however, remains unanswered. When are these ions produced? Is it possible that they are produced when molecules are pulled apart under the influence of the potential difference that the battery maintains between the two electrodes? This question is answered in the negative, and the reasons for this answer are based upon the following considerations.

17. Faraday's Laws of Electrolysis

One of the most important contributions made by Michael Faraday to physical science has to do with electrolysis. The laws that he formulated on this subject can be summarized by the following general statement: *The quantity of any ion liberated during the electrolysis of any electrolyte depends upon the quantity of electricity that passes through the solution; the same quantity of electricity liberates equivalent quantities of different ions.*

The quantity of electricity consumed in an operation is measured in terms of *coulombs*. A quantity of electricity amounting to one coulomb, flowing through a conductor for one second, is called a current of one *ampere*. Electrical energy depends upon two factors. One of these represents the quantity of electricity and is measured in coulombs. The other is an intensity factor, which is measured in terms of *volts*. The volt is the unit of potential difference (electromotive force) which exists, for example, between the two electrodes of an electrolytic cell. We shall speak of voltage in connection with electrolysis in a later section. Faraday's law is concerned only with coulombs, or the quantity of electricity. The two factors that determine electrical energy may be compared roughly with the two factors that determine the energy possessed by water in flowing from a higher to a lower level. Here the quantity factor is measured by the amount of water transferred from one position to another. The intensity factor depends upon the difference between the two levels. If the levels are the same, the intensity factor is zero.

To liberate 1.008 g. of hydrogen from a solution of any acid, 96,500 coulombs of

electricity must be used. The same quantity of electricity will liberate one gram-atomic weight of any *univalent* element. Now gram-atomic weights of all elements contain the same number of atoms. Hence we may conclude that the same quantity ($96{,}500/6.02 \times 10^{23}$ coulombs) of electricity is required to convert one atom of any univalent element from the ionic form into the free state. For *divalent* elements, 96,500 coulombs liberate one half of an atomic weight, for *trivalent* elements, one third of an atomic weight, and so on. Thus, the passage of 96,500 coulombs through different cells containing silver sulfate, cupric sulfate, antimony chloride, and ferric chloride, hydrochloric acid, and sulfuric acid will liberate at the cathodes of these cells 107.88 g. of silver, 31.78 g. of copper, 40.59 g. of antimony, 18.61 g. of iron, and in each of the last two cells, 1.008 g. of hydrogen. At the same time that these weights of the metals or hydrogen are liberated at the cathode, the other parts of these compounds are discharged at the anodes or, if these substances themselves are not liberated, oxygen is set free (in aqueous solution).

18. An Explanation of Faraday's Law

Since twice as much electricity (twice as many coulombs) is required to discharge one gram-atomic weight of a divalent element as is required to discharge a gram-atomic weight of hydrogen, or any univalent element, there must be twice as much electricity on each ion of the former as there is on an ion of the latter. This condition is represented in the formulas of the different ions. Thus, we write the formulas of ferrous and cupric ions as Fe^{++} and Cu^{++}, respectively, ferric and antimony ions (from $SbCl_3$) are Fe^{+++} and Sb^{+++}; hydrogen and silver ions are H^+ and Ag^+.

When we recall that the atoms of all univalent (positive) elements lose a single electron each, it is not surprising that the same quantity of electricity is required to liberate an equal number of atoms of any of these elements. The atoms of a divalent element lose two electrons each. It is therefore easy to understand why the same quantity of electricity will liberate only one half as many atoms of a divalent element as of a univalent element. Judging from the quantities of electricity required to discharge atomic weights of hydrogen and cupric ions, for example, it appears that the quantity of electrical charge on each cupric ion is twice the quantity on each hydrogen ion. This conclusion agrees completely with our ideas of the charges that these ions carry and the manner in which these charges are acquired by the atoms.

19. Decomposition Voltage

We have seen that the same *quantity* of electricity will discharge an equal number of all univalent ions, one half as many divalent ions, etc. This is true regardless of the length of time that the current passes through the solution and regardless of other conditions such as temperature and concentration. This fact, on first thought, might lead us to the conclusion that ions are present in the solution from the beginning and are not produced when the electrodes are placed in the solution. We believe this actually to be the case, but Faraday's law does not prove it to be so. If molecules had to be pulled apart to produce ions, we should expect that different quantities of *electrical energy* would be required to liberate the ions from different molecules. As already pointed out (page 408), the quantity of electrical energy consumed depends upon the voltage (or electromotive force) between the electrode as well as upon the number of coulombs of electricity used. Hence, until we have also investigated the voltages required to liberate different ions, we cannot be sure that ions are not produced by the use of electrical energy to dissociate molecules. It is true that a certain minimum electromotive force is required to liberate the ions of a given electrolyte at the electrodes of an electrolytic cell. The minimum electromo-

tive force required for a given electrolyte is called the decomposition voltage for that substance and is different for different electrolytes. Nevertheless, it is still possible to consider the ions as existing independently at all times in the solution. That different voltages are required to liberate ions carrying the same number of units of charge does not mean, necessarily, that different amounts of electrical energy are required to separate the ions from those of the opposite charge in the solution. Let us see whether or not a more reasonable explanation of minimum decomposition voltages can be offered.

20. Polarization

Let us consider a cell containing a solution of hydrochloric acid. If the electrodes are made of platinum, the hydrogen and chlorine that are liberated collect upon the electrodes after a short time. These elements have certain tendencies to change back to ions, and if they do so, these changes produce effects which are exactly opposite to the effects produced when the ions are discharged. Indeed, if the battery is disconnected from the cell, the latter acts for a short time as a battery itself. The hydrogen that has collected at the cathode ionizes and passes back into the solution as positive ions, leaving the electrode with a negative charge. At the other electrode chlorine passes into the solution as negative ions and leaves that electrode with a positive charge. Hydrochloric acid is thus reproduced and the effect of these reactions upon the voltage between the electrodes is clearly the opposite of that which must be in operation to discharge hydrogen ions at the cathode and chloride ions at the anode. The effect of the liberated elements in producing an electromotive force, and therefore a current which opposes that supplied by the battery, is spoken of as a reverse electromotive force. When this happens the cell is said to be *polarized*.

21. An Explanation of Decomposition Voltage

If hydrogen and chlorine are to be liberated continuously, it is evident that the electromotive force maintained between the electrodes by the battery must be sufficiently great to overcome the reverse electromotive force produced by the elements. In other words, the tendency of the elements to reionize must be overcome by supplying a voltage which is sufficiently great to discharge the ions in spite of this tendency.

In the same connection let us consider, also, the electrolysis of solutions containing equivalent weights of zinc chloride ($ZnCl_2$) and cupric chloride ($CuCl_2$). We find that a higher voltage is required to deposit metallic zinc at a platinum electrode from the solution containing zinc ions than is needed to change cupric ions into metallic copper. This is because atoms of metallic zinc have a greater tendency than copper to lose electrons, and thus to dissolve again as ions. When a solution of zinc chloride is electrolyzed, zinc is deposited on the cathode, chlorine is liberated at the anode and tends to collect on that electrode. The zinc and chlorine which are thus liberated have a certain tendency to pass back into the solution as ions. This tendency is opposed by the electromotive force which is responsible for the electrolysis of zinc chloride. If electrolysis is to proceed continuously, this reverse tendency must be overcome by an electromotive force which is supplied by the battery and which acts in the opposite direction — that is, in the direction which results in electrolysis. For the solution of cupric chloride, this required voltage is smaller than for zinc chloride, because copper has less tendency to pass back into solution as cupric ions.

In like manner other differences in decomposition voltages can be explained upon the basis of differences in the ionizing tendencies of different elements. Upon final analysis, these differences depend upon the relative ease with which the atoms of different elements give up electrons and become positive ions, or in the case of the non-metals, gain electrons and become negative ions. Hence, we find a plausible and natural explanation of decomposition voltages, which

does not in any way make necessary the conclusion that electrical energy is required to pull apart the molecules of an electrolyte, thus producing the ions that are discharged at the electrodes.

If a solution of cupric chloride is electrolyzed in a cell in which the electrodes are made of copper, we find that no minimum electromotive force need be supplied by the battery. Even a very feeble current operated at very low voltage will allow electrolysis to proceed continuously. As in cells in which platinum electrodes are used, cupric ions migrate toward the cathode and are discharged, metallic copper being deposited. The chloride ions migrate toward the anode, and instead of being discharged, react with copper to reform cupric chloride. The ultimate effect, therefore, is to dissolve copper at the anode and deposit it at the cathode. The composition of the electrolytic solution remains unchanged. There are no reverse electromotive effects in this cell; hence, the only work which must be done by electricity is to cause the two kinds of ions to migrate toward the electrodes. The same condition is found in other cells of a similar nature, i.e., cells in which the electrodes react and the composition of the solution remains unchanged. Electrical energy is required only in very small quantities in any of these cases and is used only to overcome the resistance which the ions encounter in their migration. If the ions had to be torn loose from the molecules in which they exist, a minimum voltage would be required in such cells as in the others which we have mentioned. This decides the question at issue beyond serious doubt. Ions must exist in electrolytic solutions at all times and are not produced by impressing a required voltage between electrodes in the solution.

22 Electrical Conductivity

Since solutions of salts, acids, and bases act as conductors of the electric current, we may speak of their *conductivity* in the same sense as we speak of the conductivity of a copper wire. To measure the conductivity of a solution, we determine its electrical resistance by comparing the resistance of the solution with that of a metallic conductor for which the resistance is accurately known. The unit of resistance is the *ohm* and the unit of conductivity is the *reciprocal ohm*, $\left(\frac{1}{\text{number of ohms}}\right)$

The quantity of current carried by the solution in a given period of time is determined by the number of ions that reach the electrodes. Every kind of ion acts more or less independently and, under constant conditions, moves with a definite velocity, regardless of the substance from which it was produced. However, as we might expect, the migration velocity does vary with changes in the voltage and with the concentration of the solution.

Differences in the migration velocities of different ions can be shown by means of the experiment pictured in Figure 192. This figure is

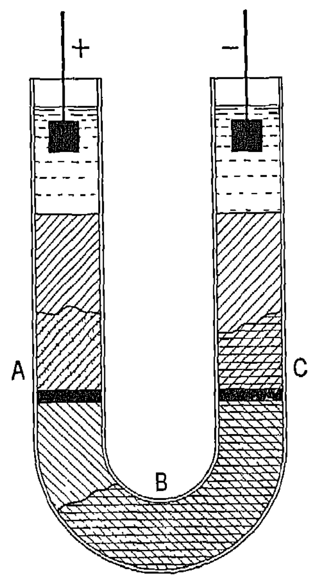


Figure 192 An Experiment to Demonstrate Differences in the Migration Velocities of Ions

The U tube is filled with gelatine or agar. The lower half of the jelly contains cupric sulfate in each arm of the tube. In the upper half of the left arm (A) there is present a small amount of barium chloride. When a current flows through the solution, the cupric ions, which are colored blue, migrate toward the cathode, thus extending the region of blue color in this direction. The rate at which this change occurs is a measure of the migration velocity of the cupric ion. *The sulfate ions migrate toward the anode and at* A react with barium ions to form insoluble barium sulfate. The formation of this precipitate allows us to follow the migration of the sulfate ion in this arm of the tube.

self-explanatory The velocities of different ions may be compared by noting the relative distances they travel from their source in the same period of time The distance a given ion traverses is denoted by the relative quantity of the medium in which it produces a change in color

We should not think of the ions in a solution as moving as rapidly as molecules of a gas Their migration velocities are really very slow Hydrogen ion, which has the highest velocity, migrates (at 18°) 11 74 cms per hour in a very dilute solution under the influence of one volt Under the same conditions, hydroxyl ion migrates with a velocity of 6 5 cms per hour, and sodium ion with a velocity of only 1 6 cms per hour

Since each kind of ion always carries the same charge and moves with the same velocity (under constant conditions) it may be said to have a definite and independent conductance The total conductance of an electrolyte, such as hydrochloric acid, is equal to the sum of the conductances of its ions (H^+ and Cl^-) The conductance of a solution depends, therefore, upon the number of ions in the solution, the charge on the ions, and their velocities

23. The Conductances of Different Solutions

The aqueous solutions of all salts, acids, and bases conduct the current, but there is a great difference in the conductances of solutions containing equimolecular concentrations of different substances Some of these solutions are excellent conductors and some conduct scarcely at all The conductance of a given electrolyte varies, also, with the solvent in which it is dissolved A substance that conducts well in aqueous solutions, conducts rather feebly in alcoholic solutions, and scarcely at all when dissolved in benzene, carbon tetrachloride, or chloroform We must conclude, therefore, that poorly conducting solutions contain very few ions, remembering, however, that the small conductivity may be due in part to the slow velocity of the ions. The velocity may be further reduced by the resistance encountered by the ions in moving through the solvent, which contains ions carrying the opposite kind of charge and large numbers of uncharged molecules Attraction must exist in the solution, not only between ions of unlike charge, but also between ions and the molecules of the solvent (page 413) This attraction is of the same general character as that which exists between molecules of gases, molecules of liquids, the particles of crystalline substances, and molecules of solute and solvent But all of these forces that restrict the movement of ions cannot explain the almost total failure of some aqueous solutions to conduct the current, a condition which can be caused only by an almost total absence of ions

24. Specific and Equivalent Conductances of Solutions

Let us assume, as Arrhenius did, that a solution of any salt, acid, or base contains both ions and undissociated molecules These are in equilibrium with each other (page 399) Let us start with a solution containing one equivalent weight of solute per liter The conductance of 1 ml of this solution, when measured between platinum electrodes which are 1 cm square, 1 cm apart, and under a potential of one volt, is called the *specific conductance* of the solution The *equivalent conductance* for any electrolyte is defined as the conductance, between electrodes 1 cm apart, of a volume of the solution large enough to contain 1 gram-equivalent weight of the solute In

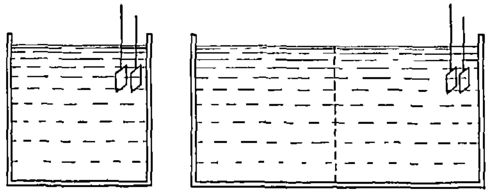


Figure 193 The Measurement of Specific and Equivalent Conductances

The volume of the solution between the electrodes is the same in both cases If no more ions were produced upon dilution, the specific conductance in the second solution (*right*) would be one half of the specific conductance of the first But there are twice as many cubic centimeters in the second solution, and hence, the equivalent conductance should not change upon dilution

practice, the equivalent conductance is determined by multiplying the specific conductance by the total number of milliliters of solution containing one equivalent weight of the solute. The equivalent conductance is obtained for a normal solution when the specific conductance is multiplied by 1000, for a tenth-normal solution, when the specific conductance is multiplied by 10,000, and so on.

25 Change in Equivalent Conductance with Dilution

Let us start with one liter of a normal solution of hydrochloric acid, this liter is then diluted to two liters. If the total number of hydrogen and chloride ions remains the same, the number of ions in each milliliter of the more dilute solution is one half of the number in 1 ml of the normal solution. Since the ions act as the carriers of the current, the specific conductance should be one half of its original value. When this specific conductance is multiplied by the number of milliliters (2000) that contains an equivalent weight of the solute, the equivalent conductance *should be the same* as it is for the normal solution. The equivalent conductance should not vary, therefore, with the dilution, *provided that the total number of ions does not change*. If this number should increase upon dilution, then the specific conductance would not be halved when the solution is diluted to two volumes, and the equivalent conductance would be greater for the half-normal solution than for the normal solution. Experimentally, we find that the equivalent conductance *does increase* with dilution. According to Arrhenius, this result must be interpreted as meaning that dilution causes a larger number of the molecules of the solute to form ions, the ionization of the electrolyte becomes more nearly complete as the solution is diluted. There is, however, another interpretation that can be placed upon the increase in equivalent conductance with the dilution, and this different point of view will be discussed in connection with the Debye-Huckel theory (page 413).

26 Measuring the Percentage of Ionization

As the dilution increases, a condition is finally reached when the equivalent conductance does not increase as more of the solvent is added. The degree of ionization of the electrolyte is then said to be 100 per cent, and the solution is said to be *infinitely dilute*. The equivalent conductance of an infinitely dilute solution is called the *limiting equivalent conductance* and corresponds, of course, to the maximum conductivity of all the ions that the solute can liberate. If the equivalent conductance of a solution of a finite concentration of the solute is 50 per cent of the limiting equivalent conductance (of the infinitely dilute solution) of the same solute, we may assume (according to the theory of Arrhenius) that this solution contains in all 50 per cent as many ions and is, therefore, 50 per cent ionized. This is one method of determining the degree of ionization of an electrolyte.

The degree of ionization of an electrolyte may also be determined from boiling and freezing-point data, this method has been discussed on page 404.

The apparent degrees of ionization of a number of acids, bases, and salts are shown in Table 23, page 437.

27 Conditions Which Influence the Degree of Ionization

Many of the conditions that influence the extent to which the same and different electrolytes are ionized in solution have been mentioned in various places in this chapter. These will now be briefly reviewed, and other conditions will be summarized.

(1) *Temperature*. The effect of changes in temperature upon the apparent degree of ionization of highly ionized substances is very small. The effect upon the apparent ionization of weak electrolytes is more marked. The percentage of the ionized solute usually increases with increase in temperature, until a certain maximum is reached, and then decreases at higher temperatures.

(2) *The Nature of the Solute.* The most highly ionized electrolytes in aqueous solutions are compounds of hydrogen or active metals with active non-metals or certain radicals. In general, we may say that electrovalent, or ionic, compounds are highly ionized electrolytes. Reactions between covalent compounds and the solvent, however, may produce a highly conducting solution. This is true, for example, for a solution of hydrogen chloride (page 155). Compounds in which atoms are united by covalences, if electrolytes at all, are weakly ionized. Since salts are, as a class, ionic compounds, they are all highly ionized. Acids and bases that are usually classed as "strong" are also highly ionized in aqueous solution.

(3) *The Effect of the Solvent.* The part which the solvent plays in promoting the solubility and ionization of different solutes has been discussed on page 214. The apparent degree of ionization of most electrolytes is greater in water than in any other solvent. In general, the ionizing power of the solvent increases with increasing dielectric constant (page 214). No doubt the ability of the solvent to react with one or more of the ions of some substances has an important influence upon the production of ions.

(4) *Dilution.* If we consider the ions of an electrolyte as existing in a state of equilibrium with undissociated molecules, the effect of dilution upon the apparent degree of ionization is easily understood. As the ions are scattered through a greater volume of solution, it becomes increasingly more difficult for them to recombine, because there are fewer meetings between ions of opposite charge. Hence, the number of ionic combinations that occurs per second is decreased, while the number of molecules that dissociate in the same period of time is unaffected by the dilution. This condition leads, therefore, to the production of more ions than are removed from the solution by the reverse reaction.

Experimental evidence bears out the above prediction which is based purely upon the kinetic theory. We have noted (page 411) that the equivalent conductance increases with dilution, and we have shown that this may be explained as the result of an increase in the relative number of molecules ionized. Freezing- and boiling-point data furnish evidence of the same character. As the concentration of a sodium chloride solution, for example, is decreased, the lowering of the freezing point becomes nearer and nearer two times the lowering in a sugar solution of the same concentration.

SOME MODIFICATIONS OF THE THEORY OF IONIZATION

28. Objections to Arrhenius's Theory

In the preceding discussion, we have attempted to apply the essential points of Arrhenius's theory, as outlined on page 398, in explaining the properties of solutions of electrolytes. While the agreement between theory and facts is fairly satisfactory, on the whole, the student probably recognizes certain inconsistencies between this theory and the information that we now possess on such subjects as crystal structure, atomic structure, and the source of ionic charge — information that was not available to Arrhenius.

Thus, crystals of substances, such as sodium chloride, are shown by X-ray analyses of their structures to consist only of ions. Sodium chloride is completely ionized even before it is dissolved. When the crystal of sodium chloride dissolves in water, it does so because the molecules of the solvent weaken the attractive forces which exist between the ions in the crystal (page 214). There is no reason to believe that sodium and chloride ions combine in a solution to form molecules, since in solution, and in the fused state, the ions must be more nearly independent than they are in the crystal. In the crystal each ion appears to attract the ions of the opposite charge in all directions. As a result, a sodium ion, for example, occupies the center of a cube, and in the centers of the six faces of this cube there are six chloride ions. If molecules should form, when sodium chloride dissolves, we should have to conclude that the attraction of the sodium ion in solution is exerted in a single direction and hence that this ion combines with a single chloride ion. Such a conclusion would not appear to be logical. It is much more satisfactory to think of the ions in the

solution as attracting each other as they do in the crystal The difference must consist in the strength rather than in the character of this attraction

If we should assume, although there is no good reason for doing so, that molecules of sodium chloride exist in solution, we should have to explain our assumption by making a second assumption, namely, that the electrovalence of sodium chloride in the crystal changes, in solution, to covalence between some of the sodium and chloride ions We should then be faced with the problem of explaining why this change does not happen for all of the sodium and chloride ions, if it is possible for it to occur for a certain percentage of them If we are to retain our idea of the equilibrium between ions and molecules, then it becomes necessary to think of the electrovalence and covalence of sodium and chlorine as changing continuously from one to the other As the water of the solution is removed by evaporation, or as the ions are crowded more closely together by any change in the solution that increases the concentration, the character of the compound becomes undoubtedly electrovalent, because the crystal state finally forms, and there can be no doubt as to the ionic, as opposed to the molecular, state of the solid We should have to explain why covalence should not become more pronounced as the ions are crowded closer together and a greater number of collisions between them becomes possible

It appears, therefore, that we must accept the conclusion that some strong electrolytes, such as sodium chloride, are 100 per cent ionized in aqueous solution How, then, shall we explain the apparent degrees of ionization that are frequently much less than 100 per cent as measured by electrical conductivity or by the effects of strong electrolytes upon the boiling and freezing points of the solvent? Arrhenius was certain that data of this kind could mean only that different percentages of the electrolyte molecules were ionized under different conditions

29. The Debye-Huckel Theory of Strong Electrolytes

Our present ideas concerning solutions of strong electrolytes are in agreement with our information about the crystalline states of substances like sodium chloride Most of these ideas are embodied in the *Debye-Huckel Theory* Although this theory assumes that a strong electrolyte is 100 per cent ionized, the ions are not regarded as completely independent Instead of thinking of two ions as combined in the form of a molecule, we think of ions as existing in the solution in somewhat the same condition as they exist in the crystal, i e , *each ion attracts those of the opposite charge in all directions* For this reason, the theory that we are now discussing is sometimes called the *Interionic Attraction Theory* The attraction of ions for one another results in what we may consider as a field of the opposite kind of charge around each ion, that is, in the field surrounding an ion there will be more ions carrying the opposite charge than those carrying the same kind of charge When an ion migrates toward one of the electrodes in a cell, the electrostatic attraction existing between it and the field around it must be overcome This retards the mobility of the ion An extreme case of the same sort exists in the crystalline state of the substance Imagine a small crystal of sodium chloride, such as the one shown in Figure 194, between two terminals of a battery The ion at the center has zero mobility since it is surrounded by six ions of the opposite kind, and these are urged by the potential between

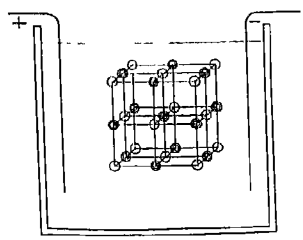


Figure 194

the electrodes to migrate in the opposite direction In a large crystal every ion, except the relatively small number on the faces, is in the same situation as the ion at the center of the small cube In a solution of sodium chloride, the crystal's structure, of course, has disappeared, but the attraction between oppositely charged ions still exists, although it is considerably weakened by the effect of the solvent (page 214) This attraction restricts the independent action, and particularly the movement, of the ions

30 How the Theory Explains Apparent Percentages of Ionization of Strong Electrolytes

Now the conductivity of a solution depends upon the number of ions in the solution and upon the velocity with which they migrate toward the electrodes. If they did not move, they would never reach the electrodes, and regardless of the number that might be present, the conductivity would fall to zero as soon as those ions in contact with the electrodes were discharged If the ions were absolutely independent of all forces that restrict their movement, the conductivity of the solution would be proportional to the number of ions in the solution But if their migration is retarded or hindered in any way, the conductivity of the solution that contains them will be decreased by an amount which depends upon the extent that they do not act as independent particles

Let us imagine, for convenience and simplicity, that a solution contains 100 ions each of sodium and chlorine in a definite volume If these ions were entirely free of attraction in their solution environment, the solution would show a certain maximum conductivity This would represent the condition which, in the Arrhenius theory, is called infinite dilution But if these ions attract each other, and are retarded somewhat as they migrate toward their respective electrodes, the observed conductivity of the solution will be less than the maximum. Let us say that it is 90 per cent of this maximum. In terms of Arrhenius's theory, we should say that the solute is only 90 per cent ionized, and that 10 per cent of the solute exists as undissociated molecules In terms of the Debye-Huckel theory, we should say that 100 ions of each kind, which are restricted in action but which are free of all molecular combinations, produce the same observable conductivity as would be produced by 90 ions of each kind, if they were completely free and unobstructed in their individual actions

The same restraining influences that ions in solution exert upon one another may account for the apparent degree of ionization of an electrolyte as measured by the freezing and boiling points, or the osmotic pressure, of its solution. Thus, a molal solution of sodium chloride may contain 6.02×10^{23} chloride ions and 6.02×10^{23} sodium ions If these were absolutely free and unobstructed, the freezing point of the solution would be $-3.72°$ The fact that the freezing point of this solution is only $-3.42°$ was taken to mean, by Arrhenius, that the electrolyte is only about 84 per cent ionized But the effect of the solute in lowering the vapor tension of the solute, and hence in lowering the freezing point, depends not only upon the number of ions but upon their movement as well To the extent that an ion in a solution is restrained in the freedom of its action, to that extent does it act as only a fraction of a free particle Viewed in this light, 100 ions may be affected in such a manner by one another, and by their general environment in the solution, that they produce the ultimate effect on the properties of the solution of only 84 free particles

We see, therefore, that it is possible to explain the measurements upon which apparent percentages of ionization are based without assuming that any portion of a strong electrolyte exists in solution as undissociated molecules As the concentration of a solution of an electrolyte is increased, the ions are crowded closer together and they consequently exert greater attraction for one another Finally, they assume their proper positions in the space lattice of the solid. As the concentration of the solution ap-

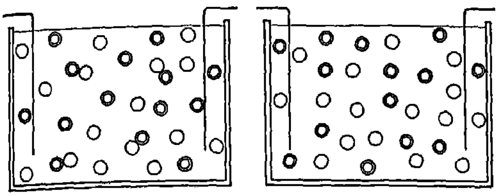


Figure 195. A Comparison of the Arrhenius Theory and the Theory of Debye and Huckel

In one case, the solution is assumed to contain both molecules and ions of the solute, in the other case, the solution is assumed to contain only ions

proaches the saturation point, we must think of the ions as becoming less and less independent The equivalent conductance of the solution decreases, and the lowering of the freezing point and the elevation of the boiling point become more nearly the same as the effects of equal concentrations of a non-electrolyte Likewise, the effect of dilution can be explained, not as due to the ionization of an increased number of molecules, but as due to the greater degree of freedom of action possessed by individual ions in the more dilute solution Each ion acts more nearly as an individual and less as a portion of a combination

31 Ionization of Weak Electrolytes

The objections that may be raised against Arrhenius's theory apply, on the whole, only to solutions of strong electrolytes For solutions of weak electrolytes it is still possible, and indeed necessary, to regard the undissociated molecules, as well as ions, as realities The weak electrolytes are usually acids, such as acetic, or bases, such as ammonium hydroxide A few substances usually classed as salts must be included, thus, mercuric chloride has a very small apparent degree of ionization in solutions of the usual concentration, and pure liquid aluminum chloride is a non-conductor of the current

The structures of weak electrolytes are thought to depend, for the most part, upon covalence instead of electrovalence At least in most of these compounds we may account for the production of ions by considering the possible reactions of the solvent molecules with the molecules of the solute (page 155) It is probable that similar changes in solution are responsible, also, for the production of ions by some strong electrolytes Hydrogen chloride, for example, in the pure state appears to be a typical covalent compound and is a non-conductor In aqueous solution ionization may depend upon the reaction of molecules of water with the hydrogen of the acid to form the hydronium ion (H_3O^+) and chloride ion (page 155) This reaction must be almost complete, because hydrochloric acid shows about the same apparent degree of ionization as sodium chloride However, it is entirely possible, and even probable, in the course of events in the solution that at least an occasional proton will leave the hydronium ion and recombine with the chloride ion by sharing a pair of electrons In concentrated solutions of the acid this event becomes more than probable, it actually happens, as shown by the definite vapor pressure of the hydrogen chloride in these solutions

In solutions of weaker acids, such as acetic, we may think of the following reversible reaction with the solvent as occurring

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

This reaction is by no means as complete as the reaction between HCl and water In the latter, we may assume that the proton forms a much stronger covalent bond with the oxygen atom of water than with chlorine In the acetic acid solution, we may assume that the covalent linkage between hydrogen and the oxygen atom of the acid is stronger than the bond between the proton and the oxygen atom of the water molecule

Certain compounds that resemble salts of metals in some ways, e g , aluminum chloride, $AlCl_3$, and stannic chloride, $SnCl_4$, are non-electrolytes in the liquid state Their aqueous solutions, however, are good conductors They must accordingly react with the solvent in a manner similar to the reaction of hydrogen chloride with water

to form ions For aluminum chloride, this reaction is thought to be the following.

$$AlCl_3 + 6\ H_2O \longrightarrow Al(H_2O)_6^{+++} + 3\ Cl^-$$

Other hydrates of the aluminum ion are probably formed at the same time

There are relatively few ions in the solutions of weak electrolytes at ordinary concentrations Hence, the attraction between ions is negligible, or almost so, and the effects which we observe for strong electrolytes, and which are explained upon the basis of interionic attraction, are correspondingly less pronounced Arrhenius's theory holds very well for the solutions of these substances In dealing with weak electrolytes, therefore, we shall follow the principles of that theory

Review Exercises

1 Summarize the different kinds of evidence which show that salts, acids, and bases produce ions in aqueous solutions

2 How many coulombs of electricity are required to deposit 53 94 g of silver, 10 g of copper, and 20 g of antimony from solutions containing the ions of these metals?

3 A solution contains 60 g of $CaCl_2$ in 1000 g of water If the degree of ionization of the salt is 75 per cent, what is the freezing point of the solution?

4 For what reason did Arrhenius assume that molecules of sodium chloride are in equilibrium with sodium and chloride ions in an aqueous solution of that substance?

5 We now believe that sodium chloride in an aqueous solution is completely ionized If this is true, why does the conductivity method of measuring the degree of ionization show that this substance (in N/10 solution) is only 84 per cent ionized?

6 What data must be available for the calculation of the equivalent conductivity of a solution?

7. Define an infinitely dilute solution Why does further dilution of an infinitely dilute solution not produce a change in the equivalent conductivity? Does dilution of such a solution affect the specific conductivity? Explain

8 The equivalent conductances of acetic acid solutions of different concentrations are given below Calculate the degree of ionization for each concentration

10 N	0 05 reciprocal ohms
1 N	1 32 reciprocal ohms
0 1 N	4 6 reciprocal ohms
0.01 N	14 3 reciprocal ohms
Infinite dilution	352 reciprocal ohms

9 Compare the quantities of electricity required to deposit the same weight of iron from solutions containing ferrous and ferric ions

10 Explain the meaning of the following statement The acetic acid (HAc) in a tenth-normal solution is 1 3 per cent ionized Calculate the concentration (in gram-ions or gram-molecules) of H^+, Ac^-, and HAc in this solution

11 Explain the effect of diluting a solution upon the equivalent conductivity of the solution in terms of (1) Arrhenius's theory and (2) the Debye-Huckel theory.

12 If acetic acid (N/10) is 1 3 per cent ionized, what weight of pure acetic acid and what volume of solution would be required to furnish one gram-ion of $C_2H_3O_2^-$ ion?

13. What is the principal difference between the theory of Arrhenius and that of Debye and Huckel as regards strong electrolytes?

14 The freezing point of a solution containing 4 grams of sodium hydroxide in 200 g of water is $-1\ 674°$ What is the apparent percentage of ionization of the sodium hydroxide?

15 What should be the freezing point of a solution containing 0 1 of a gram-molecular weight (or formula weight) of sodium chloride in 1000 g of water, if the sodium chloride is apparently 90 per cent ionized?

16 Explain the changes that occur at the electrodes during the electrolysis of a solution of hydrogen chloride in water

17 Why is the reaction between ethyl alcohol and acetic acid slower than the reaction of sodium hydroxide and acetic acid?

18 Why can molecular or formula weights of electrolytes not be determined by the freezing or boiling-point methods?

19 The apparent percentage of ionization of cupric sulfate, $CuSO_4$, is much smaller than that of sodium chloride Both are completely

ionized according to the Debye-Huckel theory Can you suggest an explanation?

20. What factors or conditions determine the quantity of electrical energy used in the electrolysis of a solution of a salt of a metal?

21 If no energy is required to separate the ions in a solution, thus dissociating molecules of the electrolyte, why are different decomposition voltages required to electrolyze different compounds?

22. For what purposes is electrical energy used in the electrolysis of a compound?

23 How can one account for the fact that acetic acid, or any other weak acid, is less ionized, in an aqueous solution, than hydrochloric acid?

24 Why is the assumption that *all* electrolytes are completely ionized in aqueous solutions not sound?

References for Further Reading

Alembic Club Reprint, No 19, "The Foundations of the Theory of Electrolytic Dissociation," Edinburgh E and S Livingstone

Arrhenius, S A, *Chemistry in Modern Life*, chap. X

Chapin, W. H, and L E Steiner, *Second Year College Chemistry*, chap XIV

Hammett, L P, *Solutions of Electrolytes*

Hildebrand, J H, *Principles of Chemistry* New York The Macmillan Company, 1947

Jaffe, B., *Crucibles*, chap XII, "Life of Arrhenius"

J Chem Ed, **5**, 1425, 1639 (1928), **6**, 1716 (1929), **7**, 782 (1930), **8**, 1493 (1931), **12**, 11, 24, 109, 567 (1935), **17**, 124, 128, 131 (1940), **18**, 206 (1941).

28

CHEMICAL EQUILIBRIUM

Oxidation of CH_4 is more difficult than oxidation of CH_3OH. To obtain valuable relations in this field, an exact knowledge of reaction velocity is necessary, and I, therefore, went over to the study of reaction velocity and thus arose my "Études de Dynamique Chemique."

VAN'T HOFF

1 Introduction

We have employed frequently the general principle of equilibrium in describing the condition finally attained when two changes operating in opposite directions are allowed to occur simultaneously. It was necessary, for example, to make use of this principle in explaining Arrhenius's theory of ionization in the preceding chapter. Most of our examples of equilibrium, however, have dealt with physical rather than chemical changes; for example, we have defined a saturated solution as one in equilibrium with the undissolved solute. Chemical equilibrium, like physical equilibrium, requires that the two changes in opposite directions occur at the same speed; the principal difference is that in chemical equilibrium the two changes involve different substances.

Most reactions will attain a state of equilibrium unless they are prevented from doing so by the escape or removal of one or more of the substances involved. In some chemical changes the speeds of the forward and the reverse reactions become equal when only relatively small quantities of the original materials have been converted into the products; in such instances, the forward reactions (⟶) are far from complete, and some of them occur to such a small extent that products of the reaction cannot be detected. In other changes, the forward reactions are almost complete — the starting materials are almost completely consumed — and the reverse reactions (⟵) are negligible in extent. In still others, the two reactions, forward and reverse, occur more nearly to the same extent; both the original substances and the products are present in considerable concentrations when equilibrium has been established.

Our usual intention in employing a reaction is to produce as much of the products from the starting materials as possible. It is evident, however, that the possibilities of a reaction are limited by the conditions of equilibrium for that reaction and the reaction that occurs in the opposite direction. Thus, the reaction

$$\text{Heat} + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,H_2 + O_2$$

is apparently complete toward the left at ordinary temperatures although, theoretically at least, it is reversible at all temperatures. At 2000° C., equilibrium is reached when about 2 per cent of the water has decomposed into hydrogen and oxygen. Knowing the equilibrium conditions of this reaction, we should not select this method for the production of hydrogen and oxygen.

The equilibrium state of a reaction — that is, the relative concentrations, when the re-

action has reached equilibrium, of the products and the original substances — is not the same under all the conditions that may affect the reaction The decomposition of water reaches equilibrium at 2000° when about 2 per cent has decomposed, but at 1000° only about 0 01 per cent decomposes before the reverse reaction occurs at the same speed as the decomposition A knowledge of equilibrium states under different conditions is therefore of great importance, because by proper selection of conditions it is possible to produce much more of the products of the reaction

A change in some conditions appears to influence the speed with which equilibrium is attained rather than the proportion of starting materials and products when equilibrium is reached In any event, however, the conditions that influence the speed of a reaction are of considerable importance both in the laboratory and in industrial practice They are also important in our understanding of many reactions that occur in nature

When we speak of the speed of a reaction we refer to the mass of the reacting materials converted into the products of the reaction in a definite period of time The rate of this conversion depends upon a number of factors

2. The Nature of the Reacting Substances

Under the same conditions, two reactions involving different substances proceed at different rates, and the nature of the reacting substances has a great deal to do with the rate at which the reaction proceeds Thus, at ordinary temperatures sodium and chlorine react much more rapidly than iron and chlorine At one time it was said that sodium and chlorine have more "chemical affinity" for each other than iron and chlorine It is evident, however, that a term so indefinite in meaning as "affinity" is only a name for a condition, and its use has now disappeared almost entirely from chemical literature Instead, we explain differences in the tendencies of various substances to react upon the basis of their atomic, ionic, or molecular structures Thus, sodium reacts more readily with chlorine than iron does, because the sodium atom gives up its valence electron to chlorine more readily In general, reactions between ions are very rapid and their speeds can be measured only with difficulty, if they can be measured at all Reactions between molecules are often relatively slow and occur at speeds which can be measured without very great difficulty (page 400)

3 Temperature

The effect of changes in temperature upon the speed of chemical reactions has been discussed in a previous chapter (page 80) The same change in temperature affects the speed of most reactions in approximately the same manner Roughly speaking, the speed is doubled for an increase of 10°, but for some reactions a similar change in temperature — let us say from 40° to 50° — more than doubles the speed

To some extent the increase in speed with increasing temperature can be explained by the greater number of collisions between molecules that results from the greater velocity of the molecules at the higher temperatures, but this effect cannot explain all the change in speed An increase in temperature of 10° does not, by any means, double the number of collisions, and hence, if this were the only factor involved, it should not double the speed of the reaction Molecules that react must meet or collide, but mere collision does not always result in a reaction At higher temperatures, the collisions are between molecules that are moving more rapidly and that consequently possess more kinetic energy As compared to collisions between slowly moving molecules, such collisions may be expected to be more effective in breaking the bonds that hold together the atoms or radicals of the original substances, thus making possible other and more stable combinations of the same particles Furthermore, as the temperature rises and energy

is absorbed, the electrons of atoms in the reacting substances may be shifted to higher energy levels Atoms in which such changes occur may be expected to be more reactive, for example, this condition may easily lead to the breaking of a bond consisting of a pair of electrons that is shared by two atoms Also, an electron considerably removed from the nucleus is more easily separated entirely than an electron that lies in its normal position, that is, in the lowest energy level As the temperature rises, more molecules are *activated*, in other words, they possess the energy required to allow them to react when they collide with other molecules For most reactions it appears, therefore, that a rise in temperature of 10° doubles the speed, because this change in temperature approximately doubles the number of activated molecules

4 Catalytic Agents

The speeds of many reactions are greatly influenced by certain *catalysts*, which are not permanently affected during the chemical changes Some catalysts accelerate and others retard the speeds of the reactions A substance that catalyzes one reaction may have no effect upon another reaction. The speed of a reaction is often accelerated by means of a catalyst instead of an increase in the temperature The latter not only may be more expensive than the use of a catalyst, but it may be actually undesirable, since many reactions are less complete at higher temperatures Furthermore, the product that we want to make may be decomposed at a high temperature When this is true, attempts to increase the speed by increasing the temperature may be successful in speeding up the reaction, but they will at the same time result in decreased yields and probably in the complete loss of the product Under these conditions a catalyst is desirable It is not believed that a catalyst changes the equilibrium condition of a reaction, hence, a reaction that occurs very slowly at low or moderately high temperatures, although it may be fairly complete in the end, may be accelerated at the low temperature by using a suitable catalyst without decreasing the theoretical yield of the product Since it does not affect the final equilibrium condition, a catalyst must exert equal effects upon the speeds of the forward and the reverse actions

Control of the velocity of a reaction is often as important as, or even more important than, the maximum yield of the product which can be produced by that reaction Even if the equilibrium conditions of a reaction permit the conversion of only ten per cent of one substance into another, the production of this small yield is usually more important and economical, if it can be produced in ten minutes, than the conversion of ninety per cent would be if this were accomplished in ten days

The name *catalyst* was suggested by Berzelius in 1838 It signifies a substance which "loosens" the activities of certain substances and causes them to react more rapidly with other substances The German chemist Wilhelm Ostwald compared a catalyst to a lubricant, which allows machinery to run more smoothly and more rapidly

The action of a catalyst is sometimes obscure, and the usual definition of the term (page 68) does not explain the effect We can be certain only that the catalyst is not finally changed into a different substance and that it gives up none of the chemical energy stored within it Therefore, the catalyst does not alter the equilibrium state of the reaction Some of the other features of catalysis may be summarized very briefly

(1) The effect of the catalyst upon the speed of the reaction is almost always exceedingly great as compared with the quantity of the substance used to produce the effect Thus, the small amounts of moisture which may remain in gases that have been dried as carefully and completely as possible may have decided influences upon the speed with which the gases enter reactions Finely divided platinum in a suspended or colloidal state has a pronounced catalytic effect upon the decomposi-

tion of hydrogen peroxide, although the quantity of platinum present amounts only to one gram in 350,000 liters

(2) Sometimes the addition of a second substance may *promote* the catalytic activity of a catalyst which, when acting alone, has little effect The potassium aluminate which is added along with iron in the catalysis of the reaction of nitrogen and hydrogen serves in this capacity in the production of ammonia

(3) Some substances act as negative catalysts and decrease the velocity of a reaction Acetanilide, for example, retards the decomposition of hydrogen peroxide Water retards the decomposition of ammonia into nitrogen and hydrogen Various substances are added to rubber articles to retard the deterioration that results from their slow oxidation Sometimes it appears that the action of a negative catalyst may be explained as the action of one substance in repressing the positive catalytic influence of another In such cases the negative catalysts may be regarded as "poisons" Finely divided platinum may be used to catalyze the oxidation of illuminating gas (page 113), this is the principle upon which some automatic gas lighters operate After a time, the platinum loses its catalytic activity This loss is probably due to the adsorption of certain substances which are present in the gas and which act as "poisons" to the catalyst

(4) Although a catalyst is not converted into any new substance during its period of activity, this does not mean that the catalyst remains unchanged in a physical sense For example, a smooth platinum foil that is used as a catalyst in oxidizing ammonia to nitric acid, loses its smooth surface and becomes rough after considerable use.

5 An Explanation of the Effects of Some Catalysts

(1) *Formation of Intermediate Compounds* In some reactions the catalyst appears to combine with one of the reacting substances to produce a compound which, in turn, reacts with the second substance to form the product and to liberate the catalyst If C is the catalyst and A and B are the reacting substances, the mechanism of the reaction may be explained by the following equations The reactions are assumed to occur in the order indicated

$$(1)\ A + C \longrightarrow AC$$
$$(2)\ AC + B \longrightarrow AB + C$$

The speed with which the product AB is formed will be increased if the speed of the two reactions is greater than the speed of the simple reaction

$$A + B \longrightarrow AB$$

The substance designated as C acts as a catalyst, therefore, by making possible certain intermediate reactions, which take place with a greater velocity, but which lead to the formation of the same product as the simple, uncatalyzed reaction Although C takes part in the reaction, it is not converted ultimately into any new substance Substances that act as C does in this hypothetical case are sometimes called *carrier catalysts*

(2) *Contact Catalysts* The oxidation of alcohol may be catalyzed by the mere presence of a piece of platinum foil or wire We may assume that this reaction is catalyzed only on the surface of the catalyst Similar action is observed when a mixture of hydrogen and oxygen is exploded at ordinary temperature by finely divided platinum, when ammonia is oxidized to nitric acid in the presence of a platinum foil or gauze, when liquid fats are converted into solids by hydrogen in the presence of finely divided nickel, and in other reactions, many of which are of considerable industrial importance Substances that influence the speeds of reaction in this manner are said to act as *contact* catalysts In the action of these substances,

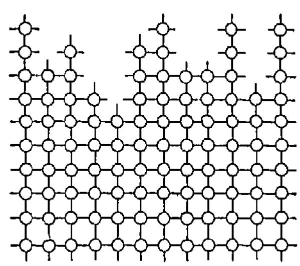


Figure 196 The Surface of a Crystal of Nickel

it is probable that the catalytic effect depends upon increases in the concentrations of the reacting substances The concentrations are increased by the action of the catalyst in *adsorbing the reacting substances upon its surface* As might be expected, therefore, the effect is increased when finely divided solids are used rather than larger masses, because for a definite weight of material the amount of surface increases greatly as the particles are reduced to smaller and smaller dimensions

Adsorption by the catalyst may depend upon the irregular arrangement of atoms upon its surface; Figure 196 shows the condition of the surface of a crystal of nickel If we could examine the minute details of the surface of such a crystal, we should probably find that it is not smooth, but that it consists of numerous "hills" and "valleys" because of the irregular spacing of its surface atoms The atoms in the body of the crystal are attracted equally in all directions, but the atoms on the surface, especially those in the "valleys" and along the sides of the "hills," have free attractions by means of which they may be able to hold particles — atoms, molecules, or ions — of the substances participating in the reaction that the crystal catalyzes in much the same manner as they attract atoms of their own kind In some instances, the attraction may be sufficiently great to split molecules, such as O_2 and H_2, allowing single atoms of the elements to be adsorbed If this happens, the subsequent reaction that occurs between *atoms* of hydrogen and oxygen might be expected to occur more rapidly than the reaction between undissociated molecules of the two elements Furthermore, the speed of the reaction should also be increased, because the adsorption of the two elements amounts to an increase in their concentrations, more of the molecules — or atoms — are crowded into a small space on the surface of the crystal than are present in the same space when it is occupied by the two gases under normal conditions

6 The Effect of Concentration upon the Speed of a Reaction

Reactions occur between particles — atoms, molecules, or ions — and the speed of a reaction depends to some extent, therefore, upon the number of collisions between particles of different kinds in a definite period of time The number of collisions depends, in turn, upon the number of each kind of particle in a given volume and upon the velocities of the particles The greater the number of ions or molecules within a given space, the greater will be the speed of the reaction For gases, the concentration increases with the pressure, hence reactions that involve substances in this state occur more rapidly under increased pressure It is for this reason that pure oxygen reacts more vigorously in oxidation than air under the same pressure, only about one fifth of the air consists of the active element, and its partial pressure is one fifth of the total pressure

7 The Law of Mass Action

The effect of concentration upon the speed of a reaction was stated by Guldberg and Waage, in 1867, as a general principle now called the Law of Mass Action *The speed of a reaction is proportional to the active mass — or concentration — of each substance that takes part in the reaction* Concentration is expressed, usually, as the number of gram-molecular weights of each substance in one liter

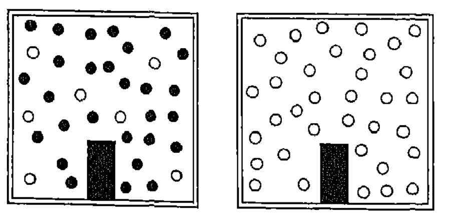


Figure 197 The Effect of the Concentration of Oxygen upon the Rate at Which a Substance is Oxidized

In air (*left*) only one fifth of the molecules surrounding the oxidizable substance are molecules of oxygen, in the other case, all the molecules are capable of supporting oxidation.

8 Derivation of a Mathematical Statement of the Law of Mass Action

Let us consider the reaction of hydrogen and iodine (vapor) to form hydrogen iodide

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2\ HI$$

At a sufficiently high temperature, both hydrogen iodide and iodine — as well as hydrogen, of course — are gases. Although this reaction is reversible, we shall speak at present of only the forward reaction, the one producing HI.

The speed of this reaction, at constant temperature and at any one instant, is proportional to the number of hydrogen molecules in a definite volume — let us say in one liter; it is also proportional to the number of iodine molecules in the same volume. (The number of molecules per liter — the concentration — is expressed in terms of the number of gram-molecular weights per liter.) Let us represent the concentration of hydrogen as $[H_2]$ and that of iodine as $[I_2]$. Since the speed of the reaction is proportional to each of these quantities, it is proportional, also, to their product, $[H_2] \times [I_2]$, as long as conditions other than concentration are not changed. The speed depends, of course, upon the temperature, upon the presence of certain catalysts, and upon the characteristics of the reacting substances, but these are conditions that either are, or can be kept, constant.

Let us now represent the speed of the reaction between hydrogen and iodine, at some fixed temperature, under constant conditions as regards catalysts, and when the concentration of each of the reactants is one gram-molecular weight per liter, by the symbol K. This is called the *velocity constant* of the reaction at the fixed temperature. When $[H_2] = 1$ and $[I_2] = 1$, the speed, S, of the reaction is expressed as

$$S = 1 \times 1 \times K.$$

For other concentrations of hydrogen and iodine, the speed of the reaction is expressed as

$$S = K \times [H_2] \times [I_2]$$

Thus, if K is the speed when the concentration of hydrogen and iodine each is 1, the speed when $[H_2] = 2$ and $[I_2] = 3$ is

$$S = 2 \times 3 \times K = 6\ K$$

The increase in speed with increase in concentration can be understood with the help of Figure 198, in which we represent concentration by the number of molecules in a definite volume; there are two molecules of hydrogen in the second reaction for each molecule in the first. If the number of molecules of iodine remains unchanged, the number of chances that a hydrogen molecule will meet an iodine molecule and that the reaction producing hydrogen iodide will occur is twice as great as the number of chances that these events will occur when the concentration of hydrogen is 1. If the number of molecules of iodine per unit of volume is trebled, when the number of hydrogen molecules is doubled, the number of chances that one molecule of hydrogen will meet and react with one molecule of iodine is six times as great as it is when $[H_2]$ and $[I_2]$ are each 1.

9. Reactions Involving More than One Molecule of a Reactant

If more than one molecule of a reacting substance, as shown in the balanced equation for the reaction, takes part in a reaction, *the concentration of that substance must be used as many times in the equation for the speed of the reaction as there are molecules of the substance in the balanced equation for the reaction.*

Let us consider the reaction of nitric oxide and oxygen to form nitrogen dioxide

$$2\ NO + O_2 \rightleftarrows 2\ NO_2$$

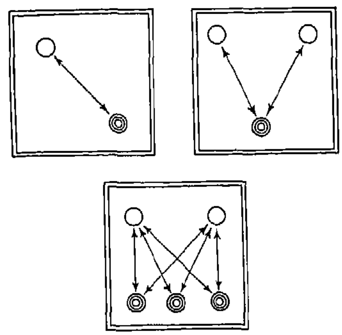


Figure 198 The Effects Produced upon the Speed of a Reaction by Changes in Concentration

The speed of this reaction cannot be expressed by the simple equation

$$S = K \times [NO] \times [O_2]$$

This equation expresses the speed with which one molecule of oxygen reacts with one molecule of nitric oxide, whereas the actual equation requires one molecule of oxygen to react with two of nitric oxide. Hence, the speed of the reaction is not proportional to the simple product $[NO] \times [O_2]$, but to the product $[NO] \times [NO] \times [O_2]$, and the equation for the speed is

$$S = K \times [NO]^2 \times [O_2].$$

The student will understand, of course, that K has different values for the two reactions which we have discussed Even though the temperature be the same in all cases, *K* will have different values because we are using different reacting substances in the two cases

The reason for squaring the quantity [NO] in the equation above can be explained by reference to a similar and somewhat simpler reaction Let us consider the reaction of hydrogen and sulfide ions to form, first, the hydrosulfide ion (HS^-), and then the molecule of H_2S

$$(1)\ H^+ + S^= \rightleftarrows HS^-$$
$$(2)\ HS^- + H^+ \rightleftarrows H_2S$$

The speed with which reaction (1) proceeds is expressed as

$$S_1 = K_1 \times [H^+] \times [S^=],$$

but this reaction leads only to the formation of the ion HS^- To form a molecule of H_2S, the HS^- ion must react with a second hydrogen ion (equation 2) Evidently, the speed (S_2) of reaction (2) depends upon the speed with which the HS^- ion is formed by reaction (1) The speed (S_1) of reaction (1) is proportional to $[H^+] \times [S^=]$ and, therefore, the concentration of HS^- is also proportional to $[H^+] \times [S^=]$ Let us, therefore, substitute this product for $[HS^-]$ in the equation

$$S_2 = K_2 \times [HS^-] \times [H^+],$$

whereupon we obtain the equation

$$S_3 = K_2 \times [H^+] \times [H^+] \times [S^=] \quad \text{or}$$
$$S_3 = K_2 \times [H^+]^2 \times [S^=]$$

for the speed (S_3) of the reaction that results in the formation of hydrogen sulfide molecules from the two ions.

EQUILIBRIUM

10. Reversible Reactions

Many reactions are reversible; that is, under suitable conditions the products of a given reaction will take part in a reverse reaction to form the starting materials Reversible reactions to which we have referred in preceding chapters include (1) the oxidation of iron and the liberation of hydrogen in the reaction of steam and hot iron (page 109), (2) the oxidation of hydrogen chloride by oxygen (Deacon's process, page 327), (3) the formation of hydrogen chloride and sodium bisulfate by the reaction of salt and sulfuric acid in solution (page 346), (4) the conversion of sodium bicarbonate into sodium carbonate, water, and carbon dioxide (page 384); (5) the combination of hydrogen and oxygen to form water (page 418); and many others In each of the reactions mentioned certain conditions favor one of the two reactions and other conditions favor the other Thus, iron can be converted completely into iron oxide if the hydrogen produced by the reaction is removed completely, as it is formed, by a constant stream of steam But if hydrogen is passed continuously over the heated oxide, the reverse reaction is completed, and the oxide is converted into iron and water; under these conditions the forward reaction has little chance to take place, because the steam is swept out of the reaction vessel by the stream of hydrogen, which is used, of course, in excess In the formation of water from hydrogen and oxygen, the forward reaction is more nearly complete at 1000° than at 3000°, because the higher temperature favors the decomposition of water

11 Irreversible Reactions

Some reactions appear to go to completion in one direction Thus, there is no evidence that the oxygen and potassium chloride formed when potassium chlorate decomposes recombine directly to form the original substance under any conditions Similarly, no conditions have ever been found favorable

for the recombination of the water and carbon produced when sugar is heated It is now thought, however, that all reactions (theoretically, at least) are reversible if the proper conditions for the reverse reaction can be established

12 The Equilibrium Constant

We shall now proceed to derive a mathematical equation showing the relation between the concentrations, at equilibrium, of all the substances that take part in a reversible reaction As we derive and use this equation, we must keep in mind the following considerations

(1) All the factors that influence the speeds of reaction are kept constant except concentration

(2) All concentrations must be expressed in terms of the number of gram-molecular weights of the reacting substance in a definite volume (usually the liter). These concentrations, if not stated, can be calculated by dividing the weight of the substance (expressed as grams per liter) by the molecular weight of that substance Thus, the concentration of a liter of oxygen which weighs 2 grams (the weight of a liter will depend upon the temperature and pressure at which the liter is measured) is 2/32 = 0 0625 gram-molecular weight per liter A solution containing 80 grams of hydrochloric acid per liter has a molecular concentration of 80/36 47 = 2.18 gram-molecular weights per liter.

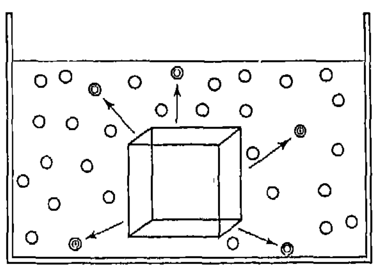


Figure 199 *In a Reaction Involving Solids and Liquids and Gases, the Concentrations of the Solid Materials are Constant*

In the reaction between a gas and a solid, for example, it is assumed that the reaction actually occurs between the gas and the *gaseous state of the solid* The active concentration of the solid is, therefore, proportional to its vapor pressure, which at a constant temperature, is constant as long as any of the solid remains

(3) The concentrations of all undissolved solids which take part in a reaction may be considered as constant Consider the reaction between steam and iron

$$4\,H_2O + 3\,Fe \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4\,H_2$$

The speed of the forward reaction evidently depends upon the concentration of the steam, because all of its molecules are free to take part in this reaction, if they can come into contact with atoms of iron We must assume that the atoms of iron that react are mixed with steam molecules and that, in fact, the reacting iron is in the gaseous state The concentration of iron in this state is proportional to iron's vapor pressure, which for a definite temperature is constant as long as any of the iron remains The concentration of iron, therefore, is also constant It would be quite incorrect to consider that the speed of the reaction is proportional to the total quantity of iron in a definite volume Hence we must consider the solid's concentration as constant during the reaction

Let us now consider the hypothetical reaction in which molecules of substance A change into molecules of substance B We shall think of the reaction as reversible, i e , molecules of B also change into molecules of A.

$$A \rightleftharpoons B$$

We assume that one molecule of A produces one molecule of B The speed (S_1) of the forward reaction, A $\longrightarrow$, at equilibrium is expressed as

$$S_1 = [A] \times K_1,$$

where [A] is the molecular concentration of A, and K_1 is the velocity constant that expresses the rate at which A changes into B when [A] is one gram-molecular weight per liter The speed, S_2, of the reverse reaction at equilibrium is expressed as

$$S_2 = [B] \times K_2,$$

where K_2 is the velocity constant of this reaction and is different, of course, from K_1 We understand that [A] and [B] represent the concentrations of A and B *at equilibrium*,

[A] does not represent the concentration of A at the beginning of the reaction.

At equilibrium,

$$S_1 = S_2$$

Hence, it is also true that

$$[A] \times K_1 = [B] \times K_2$$

Dividing each side of this equation by [A] × K_2, we obtain

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[B]}{[A]} = K_e$$

Since K_1 and K_2 are constants, K_1/K_2 or K_e is also a constant, we call K_e the *equilibrium constant* of the reaction

Starting with a definite concentration of A and zero concentration of [B], the forward reaction proceeds to produce molecules of B and to decrease the concentration of A As soon as any B molecules are produced, they begin to change back into A molecules. The speed of the reverse reaction is very slow in the beginning because of the small number of B molecules, but more of these molecules are produced, and the speed of the reverse reaction increases, as the forward reaction continues Meantime, the speed of the forward reaction is decreasing, because molecules of A are being consumed in this reaction Eventually, the speeds of the two reactions become equal Regardless of the concentration or total quantity of A with which we start the reaction, [A] will continue to decrease and [B] to increase until

$$\frac{[B]}{[A]} = K_e$$

If K_e is 1, A will change into B until the molecular concentrations of the two substances are the same

If the speed of the forward reaction is twice that of the reverse, for *equal concentrations* of A and B, it is evident that the two speeds will be equal and that equilibrium will result only when the number of molecules of B in a definite volume of the mixture is twice the number of molecules of A In this event, the equilibrium constant for the reaction is

$$\frac{[B]}{[A]} = \frac{2}{1} = 2$$

If we could determine the relative speeds of the forward and reverse reactions for equal concentrations of the substances involved in the reactions, it would be easy from these values to determine the equilibrium constant But the speeds of most reactions are difficult and often impossible to determine Instead, we must determine the concentrations of the substances in the equilibrium mixture by experiments of different kinds, and from these values we calculate the value of K_e for the reaction in which the substances participate

13 The Equilibrium Equation for the Reaction $A + B \rightleftharpoons C + D$

Let us now consider the equation for the equilibrium constant of a reaction in which two substances, which we shall designate as A and B, change into two other substances, which we shall designate as C and D If the reader desires a specific example of such a reaction, he may substitute for the general equation the following

$$\text{Ethyl alcohol} + \text{Acetic acid} \longrightarrow \text{Water} + \text{Ethyl acetate}$$

$$C_2H_5OH + HC_2H_3O_2 \longrightarrow HOH + C_2H_5C_2H_3O_2$$

$$A + B \longrightarrow C + D$$

Using the symbols [A] and [B] to represent the concentrations of A and B, as before, we may write the equation for the speed (S_1) of the forward reaction as

$$S_1 = [A] \times [B] \times K_1$$

The velocity constant K_1, as before, expresses the speed with which the reaction proceeds, under a constant set of conditions as regards temperature, catalysts, and so on, when [A] and [B] are each one gram-molecular weight per liter The speed (S_2) of the reverse reaction, C + D ⟶, is expressed as

$$S_2 = [C] \times [D] \times K_2$$

At equilibrium, $S_1 = S_2$
Hence,

$$[A] \times [B] \times K_1 = [C] \times [D] \times K_2$$

Dividing each side of this equation by

$$[A] \times [B] \times K_2$$

we obtain:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]}$$

As before, K_1/K_2 will be designated as K_e, the equilibrium constant

$$K_e = \frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]}$$

The equilibrium constant, K_e, as defined in the above equation is a number It may be found by analyzing the equilibrium mixture and determining from the results of the analysis the molecular concentrations of A, B, C, and D Knowing the molecular quantities (as shown by the equation) of the substances that are involved in the reaction, and knowing the concentrations of A and B in the beginning, it is usually sufficient to find by analysis the equilibrium concentration of a single substance in the reaction mixture

If three gram-molecular weights of A and two of B, per liter, are added at the beginning of the reaction, and if, when equilibrium has been reached, one gram-molecular weight per liter of C has been formed, it is easy to see that the concentrations of the four substances are

[A] = 2 gram-molecular weights per liter
[B] = 1 gram-molecular weight per liter
[C] = 1 gram-molecular weight per liter
[D] = 1 gram-molecular weight per liter,

since one molecule of A reacts with one of B to form one of C and one of D Under the conditions that result in the state of equilibrium that we have described, the value of K_e is

$$\frac{1 \times 1}{2 \times 1} = \frac{[C] \times [D]}{[A] \times [B]} = K_e = \tfrac{1}{2} \text{ or } 0.5.$$

14. The Meaning and Use of the Equilibrium Constant

Stated in words, the equilibrium equation has the following meaning When a reversible reaction (of the type $A + B \rightleftarrows C + D$) has reached equilibrium, the ratio of the product of the concentrations of the substances formed to the product of the concentrations of the original substances has a definite numerical value The value of this ratio is quite independent of the original concentrations of the reacting substances It does vary, however, with certain conditions, such as temperature The reaction has reached equilibrium only when the definite value of this ratio has been attained, and until this condition is fulfilled, the reaction is proceeding in the direction that will establish the required value

The value of K_e for a given reaction is important, because it shows the extent to which the reacting substances are converted into the products of the reaction A large value for K_e denotes a reaction in which relatively large portions of the reactants are changed into the products of the reaction, while a small value of K_e shows that the forward reaction occurs only slightly before equilibrium is reached Information concerning the values of K_e under different conditions, such as different temperatures, is often of extreme importance If these values are known, the conditions most favorable to the reaction in which we are interested can be selected

15. The Equilibrium Equation for the Reaction $2A + B \longrightarrow C + D$

For reactions in which more than one molecule of a substance is involved the equilibrium equation takes a slightly different form The modification involves, however, only the concentrations of the reacting substances For the reaction $2A + B \longrightarrow$, we have shown (page 423) that the speed (S_1) is expressed by the equation

$$S_1 = [A]^2 \times [B] \times K_1$$

The speed (S_2) of the reverse reaction $C + D \longrightarrow$ is expressed by the equation,

$$S_2 = [C] \times [D] \times K_2$$

Hence, the equilibrium constant for the reaction $2\,A + B \rightleftharpoons C + D$ is given by the equation

$$K_e = \frac{[C] \times [D]}{[A]^2 \times [B]}$$

16. Problems Based upon the Principle of the Equilibrium Equation

(*a*) The production of producer gas depends upon the reduction of carbon dioxide by carbon

$$C\ (\text{solid}) + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO$$

The equilibrium mixture at one atmosphere and a temperature of 1123° contains 93 77 per cent (by volume) of carbon monoxide and 6 23 per cent of carbon dioxide The equilibrium constant of the reaction is given by the equation:

$$K_e = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

Now the concentrations of the two oxides are proportional to their partial pressures and, therefore, the equation for the equilibrium constant can be written as

$$K_e = \frac{p^2_{CO}}{p_{2CO}}$$

The partial pressures of the two gases are in the same ratio as the relative quantities — or the number of molecules — of the two gases in a definite volume of the mixture Therefore,

$$K_e = \frac{(0\ 9377)^2}{0\ 0623} = 14\ 11\ \text{atms.}$$

(*b*) The production of ammonia by the direct combination of hydrogen and nitrogen is one of the important reactions that is used to "fix" the nitrogen in the atmosphere as valuable and useful compounds

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$$

The composition of the equilibrium mixture of the three gases at 400° is as follows ammonia 10 2 per cent (by volume), nitrogen 22 45 per cent, and hydrogen 67 35 per cent What is the equilibrium constant for the reaction at the given temperature and a total pressure of 100 atms.?

Substituting the partial pressures, once more, for the concentrations, the equilibrium constant is given by the equation

$$K_e = \frac{p^2_{NH_3}}{p_{N_2} \times p^3_{H_2}}$$

The partial pressure of ammonia is 102×100 atms , p_{H2} is 6735×100 atms , and p_{N_2} is 2245×100 atms
Hence,

$$K_e = \frac{(10\ 2)^2}{22\ 45 \times (67\ 35)^3} = 1\ 5 \times 10^{-5}\ \text{atm}$$

(*c*) Let us consider the reaction between ethyl alcohol (C_2H_5OH) and acetic acid ($HC_2H_3O_2$) to form water and ethyl acetate ($C_2H_5C_2H_3O_2$).

$$C_2H_5OH + HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons HOH + C_2H_5C_2H_3O_2$$

The equilibrium constant of this reaction is given by the equation

$$K_e = \frac{[C_2H_5C_2H_3O_2] \times [HOH]}{[C_2H_5OH] \times [HC_2H_3O_2]}$$

The speed with which this reaction proceeds may be followed by determining the concentration of acetic acid at different time intervals in equal samples of the mixture If equal molecular concentrations of acid and alcohol are mixed in the beginning, it will be found, at equilibrium, that two thirds of each gram-molecule (per liter) of the acid has been converted into ethyl acetate and water at a temperature of 10° What is the equilibrium constant of the reaction?

The concentrations of acid and alcohol in the beginning were equal, and two thirds of each gram-molecule of the acid and, of course, an equivalent weight of the alcohol are converted into ethyl acetate and water This leaves, therefore, one third of a gram-molecule each of the acid and the alcohol, and two thirds of a gram-molecule each of water and ethyl acetate are produced Substituting these values in the equilibrium equation,

$$\frac{2/3 \times 2/3}{1/3 \times 1/3} = K_e = \frac{4/9}{1/9} = 4\ (\text{approximate})$$

FACTORS THAT DISTURB EQUILIBRIUM

17. The Effect of Changes in Concentration

What will be the effect upon a reaction at equilibrium of adding or removing *one* of

the substances that participates in the reaction? Let us consider that the reaction

$$C_2H_5OH + HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons HOH + C_2H_5C_2H_3O_2$$

is at equilibrium. The concentration of the four substances, therefore, must be such that the equilibrium equation is satisfied

$$\frac{[HOH] \times [C_2H_5C_2H_3O_2]}{[C_2H_5OH] \times [HC_2H_3O_2]} = K_e$$

This equilibrium is disturbed when some of the water, for example, is removed from the mixture by adding some substance which reacts with water but with no other substance in the mixture The removal of water causes the ratio of the products of the concentrations to be smaller, for the time at least, than the equilibrium constant K_e Hence the reaction must adjust in such a manner that the value of K_e will be restored If this is to happen, the concentrations of alcohol and acetic acid must become smaller, and those of water and ethyl acetate must become larger, until the ratio has again attained the same value as K_e; this means, of course, that the forward reaction becomes more nearly complete as water, one of the products, is removed

The effect of increasing the concentration of water is directly opposite to the effect of its removal When water is added, the ratio will be larger, temporarily, than the equilibrium constant In adjusting to re-establish equilibrium, the reaction produces alcohol and acetic acid more rapidly than they are consumed by the forward reaction, until the product of their concentrations divided into the product of the concentrations of water and ethyl acetate is again equal to the same value as before When equilibrium is re-established, the concentration of ethyl acetate will be smaller than it was before more water was added, the concentrations of alcohol and acid will be greater

As shown above, it is possible to convert one substance more nearly completely into the products of a reaction by increasing the concentration of the substance that reacts with it More ethyl acetate can be converted into ethyl alcohol and acetic acid by increasing the concentration of water Similarly, more alcohol can be converted into water and ethyl acetate if a large excess of acetic acid is used The same result is accomplished, also, by removing the water as it is formed

The principle just described — the effect of changes in concentration upon the equilibrium of a reaction — is frequently of great importance and value Let us assume, for example, that in the reaction

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

A is a costly substance and B is relatively inexpensive Without changing other conditions, such as the temperature, it is possible to convert a definite quantity of A into C and D more nearly completely if we use several times the theoretically required concentration of B, which is one molecule of B for each molecule of A In this manner the chemist can control to some extent the concentrations of the substances that take part in, or are produced by, a reaction, although he does not change the equilibrium constant of the reaction

18 Le Chatelier's Principle

The effect of changes in concentration upon chemical equilibrium is one illustration of an important generalization called the Principle of Le Chatelier This principle states that *a reaction at equilibrium will adjust itself in such a way as to counteract and relieve the effect of any force or stress that disturbs the equilibrium state* Thus, a change in the concentration of hydrogen in the following reaction may be regarded as a stress that disturbs the equilibrium

$$3\,Fe + 4\,H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4\,H_2$$

In overcoming or counteracting the effect of this stress, iron and steam will react more nearly completely, if hydrogen is allowed to escape or is removed On the other hand, they are consumed to a smaller extent if

the reacting system is placed in a closed container and hydrogen is forced into the vessel under pressure, so that its concentration is increased. Stresses may also be produced by changes in temperature and pressure, but a change in the latter is a stress only if the reacting substances, or at least one of them, are gases.

19. Effect of Changes in Pressure upon Equilibrium

In the reaction

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

the only gaseous substance participating is carbon dioxide; solid calcium carbonate decomposes into the oxide, which is a solid, and the dioxide. Since the concentrations of both solids can be regarded as constant, the equilibrium constant for this reaction may be written as

$$[CO_2] = K_e$$

This equation signifies that the concentration of carbon dioxide, in equilibrium with both the carbonate and the oxide, at a definite temperature, is constant; since the concentration of carbon dioxide is proportional to its pressure, the pressure of the carbon dioxide in equilibrium with the two solids is also constant. If the pressure of the gas were increased beyond the constant equilibrium pressure, the reaction would adjust to restore equilibrium; hence, the reaction to the left would occur more rapidly than that to the right, until only sufficient carbon dioxide remained to establish the pressure — and hence the concentration — required for equilibrium. This pressure is the same, if the temperature remains constant, as it was before the equilibrium was disturbed and is independent of the total weight of carbonate or oxide involved. Therefore, since

$$[CO_2] = K_e,$$

the value of the equilibrium constant is not affected by the change in pressure. It should be noted, however, that an increase in the pressure of the gas does result in the production of less calcium oxide than would be possible if the pressure were allowed to remain at its lower value.

As a general rule we can state that the effect of an increase in pressure upon reactions in which gases are involved is to shift equilibrium in the direction of the substances represented in the equation for the reaction by the smaller total number of molecules of gases. In the decomposition of calcium carbonate, for example, an increase in the pressure of carbon dioxide shifts the equilibrium in the direction of calcium carbonate, thus reducing the number of carbon dioxide molecules per unit of volume. The stress produced by the increased pressure is thus relieved in keeping with Le Chatelier's principle, because the increase in pressure is counteracted by a decrease in the number of molecules, a change that *lowers* the pressure.

Since changes in pressure can be interpreted as changes in concentrations of gases, the effect of pressure changes can be regarded as a special case of the disturbance of equilibrium caused by changes in concentration.

20. Two Examples of the Effect of Pressure upon Reactions

Let us refer once again to the reaction (page 428) by which ammonia is produced from nitrogen and hydrogen:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$$

The equation shows that *two* molecules of ammonia are produced from one molecule of nitrogen and three of hydrogen, or from four molecules in all. If a mixture containing these three gases in equilibrium is subjected to an increase in pressure, the concentration of ammonia will be increased, and the concentrations of nitrogen and hydrogen will be decreased. This effect is in keeping with Le Chatelier's principle because, if the volume and temperature are unchanged, two molecules of ammonia will exert less pressure than four molecules in all of hydrogen and nitrogen, the only way in which the increase in pressure can be counteracted is by reducing the number of molecules that exert the pressure, and

this is the result when nitrogen and hydrogen are converted into ammonia. To produce ammonia by this reaction a relatively high pressure, therefore, is desirable

In the reaction of carbon monoxide with water vapor,

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2,$$

there is no change in the total number of molecules per unit of volume as the reaction occurs — two molecules are produced from two molecules Hence a change in pressure has no effect upon the relative concentrations of the four substances, the yield of hydrogen cannot be increased by either an increase or a decrease of pressure

21. Effect of Changes in Temperature

The temperature of a system rises or falls as heat is added or removed When the system is undergoing a chemical change, heat may be added to it for two reasons (1) To raise the temperature in order that the velocity of the reaction may be increased, and (2) to change the equilibrium constant so that a greater yield of the substance that we desire to produce may be obtained The first of these effects, the increase in velocity, has already been discussed (page 419) Many reactions proceed almost to completion before equilibrium is established, but the velocity of the forward reaction may be so slow that the product is not formed rapidly enough to allow the reaction to be used commercially In that event, the reaction may be speeded up and more of the product may be formed in a given period of time by increasing the temperature

In considering the desirability of applying heat to raise the temperature, we must bear in mind, however, the effect of heat upon the equilibrium of the reaction. The addition of heat constitutes a "stress" in the sense in which that term is used in Le Chatelier's principle. Accordingly, the equilibrium will be shifted in the direction in which that stress is relieved When heat is applied, this means that the reaction in which heat is absorbed will be favored.

22. Two Examples Showing the Effect of Temperature Changes

Let us consider again the reaction

$$N_2 + 3\ H_2 \rightleftarrows 2\ NH_3 + 22{,}000 \text{ calories}$$

When two gram-molecular weights of ammonia are produced from nitrogen and hydrogen, 22,000 calories of heat are liberated A like quantity of heat is absorbed when the reverse reaction takes place, and two gram-molecular weights of ammonia are decomposed into the elements As long as the reaction is at equilibrium, the heat liberated by the forward reaction is absorbed by the reverse reaction, since the two are occurring at equal velocities If heat is added from an outside source, the reaction that absorbs heat will be favored, that is, the substance or substances that require absorption of heat when they are made will be produced in larger quantities, and their concentrations will be increased, while the concentrations of the substances that produce them will be decreased If the reaction is carried out under conditions in which heat is removed, the temperature will be kept at a lower value, and equilibrium will be shifted toward the completion of the reaction that evolves heat The point of equilibrium cannot be shifted in this manner, however, without changing the value of the equilibrium constant, *which has a different value for each temperature*

From a consideration of the above principles it is evident that the reaction of hydrogen and nitrogen should be carried out at relatively low temperatures, if it is to be used to produce ammonia commercially At low temperatures, however, the velocity of the reaction is undesirably slow For a definite temperature, the yield of ammonia can be increased considerably by increasing the pressure, but the reaction occurs at a very slow rate If the reaction is operated at a very high temperature, the velocity may be increased but only at the cost of cutting down the yield to a point where the reaction is of little practical value The only solution to the problem, therefore, is to find some catalyst that will

increase the velocity of the reaction at temperatures that do not seriously shift the equilibrium in the wrong direction The reaction is used commercially to produce ammonia The operating conditions consist of a temperature around 500° C and a pressure of *200–1000 atmospheres* To increase the speed at this temperature several different catalysts have been employed One of the most effective catalysts is a mixture of finely divided iron and two oxides, of which one must be basic and the other acid The two oxides sometimes used are K_2O and Al_2O_3, which, combined, form potassium aluminate

Let us also consider the effect of increasing the temperature upon the reaction used to produce water gas

$$H_2O + C \rightleftharpoons CO + H_2 - 28{,}000 \text{ calories}$$

The mixture of carbon monoxide and hydrogen is produced from steam and carbon only as heat is absorbed In accordance with Le Chatelier's principle, the application of heat will favor the reaction producing hydrogen and carbon monoxide, because this reaction requires the absorption of heat In practice, the carbon (coke) is heated to redness, and steam is blown through it The absorption of heat causes the temperature of the coke to fall and the reaction soon ceases A continuous supply of heat is provided by blowing alternate blasts of steam and air through the mass of coke The air starts combustion again and reheats the coke, if its temperature has not fallen too low This reaction may be therefore carried out at temperatures where it occurs with satisfactory velocity without the aid of a catalyst.

Review Exercises

1 Why do some chemical changes appear to stop long before the quantities of substances added in the beginning are consumed?

2 When can a reversible reaction be said to have attained equilibrium?

3 Would the search for a catalyst which would accelerate the decomposition of water into hydrogen and oxygen at 20° be worth while? Explain

4 Why does the reaction of hydrogen and oxygen at temperatures below 1000° appear to be irreversible? What evidence is there that this reaction is reversible? What conclusion might be reached if this reaction could be observed at the temperature of the sun?

5 The compound called zeolite, NaH_6AlSiO_7, is used to soften water When hard water flows through a layer of this material, the sodium is replaced by calcium and $Ca(H_6AlSiO_7)_2$ is formed, the sodium ion remaining in solution To restore the zeolite to its former condition, so that it may be used again, the calcium compound is heated with a solution of NaCl What principle is involved here? Explain the action of NaCl

6. The equilibrium constant for the reaction, $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO$, at a given temperature is 0 0035 Explain this statement What use might be made of information of this kind?

7 Describe and explain the effect of (1) increased pressure, (2) decreased temperature, (3) increased concentration of chlorine, and (4) decreased concentration of chlorine, upon the following reversible reaction $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2 - 39{,}500$ calories (All the substances involved are gases)

8. $A + B \rightleftharpoons C + D$ Compare the speeds of the forward and reverse reactions (1) when A and B are first mixed, (2) at equilibrium, (3) at time intervals between (1) and (2) How do the concentrations of A, B, C, and D change from the time the mixture of A and B is first made until equilibrium is reached?

9 What effect does an increase in pressure have upon the equilibrium condition of each of the following reactions?

$$H_2S \rightleftharpoons H_2 + S \text{ (Solid)}$$
$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3$$
$$2\,C \text{ (solid)} + O_2 \rightleftharpoons 2\,CO$$

10 The equilibrium mixture which results, under a total pressure of 1 atm , when sulfur dioxide and oxygen are brought together contains 50 per cent by volume of SO_2, 16⅔ per cent of O_2, and 33⅓ per cent of SO_3 Calculate the equilibrium constant

11 State in words the meaning of the equilibrium constant (0 0035) in question 6

12 How is the speed of a reaction determined?

Name the different factors that influence the speed of a reaction

13 Correct the following statement Equilibrium is the condition which is reached when a reversible reaction has proceeded as far as it can be made to go in one direction

14 Correct the following statement When a reaction has reached equilibrium no further reaction takes place

15 The conversion of a mixture of nitrogen and hydrogen into ammonia (page 430) is very slow at 400° Why is it not practical to carry out this reaction at 1000°, at which the speed of the reaction would be much faster?

16 What factors that influence the speed of a reaction may be changed without affecting the equilibrium constant of the reaction?

17 State Le Chatelier's principle Apply it to the effect of an increase in pressure upon a reversible reaction involving gases, to the effect of an increase in the concentration of one of the reacting substances; and to the effect of the addition of heat to a reaction in which heat is evolved by the forward reaction

18 What is the distinction between the quantity of a substance and the concentration of the same substance? Explain, by using suitable illustrations, the conditions under which each of these terms can be used correctly

19 According to the general rule concerning the effect of temperature upon the speed of a reaction, how many grams of a substance can be produced per minute at 100° if 1 g of the substance is produced in one minute at 0°? Assume concentrations and other conditions are the same for the two temperatures

20 When the reaction, $A + B \rightleftarrows C$, has reached equilibrium, it is found that the concentrations of A, B, and C are, respectively, 2, 3, and 1 gram-molecular weights per liter Calculate the equilibrium constant of the reaction

21 What were the original concentrations of A and B, at constant volume, in the reaction of the preceding exercise if there was zero concentration of C at the beginning of the reaction?

22 Calculate the equilibrium constant for the reaction, $A + B \rightleftarrows 2\,C$, if the concentrations of A, B, and C at equilibrium are, respectively, 3, 3, and 2 gram-molecular weights per liter

References for Further Reading

Chapin and Steiner, *Second Year College Chemistry*, pages 216–225

Foster, W , *Romance of Chemistry*, chap XI

Hildebrand, J H , *Principles of Chemistry*, chaps XII–XIV

Hogness, T R , and W C. Johnson, *Qualitative Analysis and Chemical Equilibrium* New York Henry Holt and Company, 1937

Howe, H E , *Chemistry in Industry*, vol II, chap I New York The Chemical Foundation, 1924–25 (2 vols)

J Chem Ed , **2**, 631 (1925), **7**, 2887 (1930), **9**, 261, 2026 (1932), **11**, 328 (1934)

Treadwell, F P , and W T Hall, *Analytical Chemistry*, vol I, Part I 9th ed , New York John Wiley and Sons, 1937

29

EQUILIBRIA INVOLVING IONS

The next step was also quite clear, the active molecules, which are active in regard to electricity (good electrolytes), are also active in regard to chemical properties, and that was the great step. I got that idea on the night of the 17th of May in the year 1883

ARRHENIUS

1. Introduction

We are concerned primarily, in this chapter, with states of equilibrium that exist in solutions and that involve different ions and also, in many instances, molecules Temperature and pressure have little effect upon the equilibrium conditions of ionic reactions Changes in the concentration of one ion, however, may have profound effects upon the concentrations of other ions involved in the same equilibrium In this chapter, we shall be concerned, therefore, with several different types of ionic equilibria, particularly as these may be influenced by the addition or removal of one or more ions We shall first study equilibria involving the ions and molecules of acids and bases Accordingly, our first task is to define these terms more fully than we have done previously and to determine, as far as we can, the nature of their ionic behavior in solutions and in reactions in which they participate

ACIDS AND BASES

In discussing acids in previous sections of this book, we have shown that they possess certain properties in common With hydroxide-bases they form salts, they produce certain color changes in indicators; many of them react with the more active metals to liberate hydrogen, and many of them react with salts by double decomposition, particularly if the acid thus liberated is a gas or if it decomposes to form a gaseous product. As regards composition, all acids contain hydrogen, but all compounds which contain hydrogen are not acids

Acids and Bases Defined in Terms of Arrhenius's Theory

According to the theory of ionization proposed by Arrhenius, an acid is defined as a substance that releases at least a portion of the hydrogen that it contains as hydrogen ions when it is dissolved in water or certain other solvents By this definition, the solution of any acid contains a certain number of *free* hydrogen ions per unit of volume, the exact number depending (1) upon the number of molecules of acid dissolved in a definite volume of solution, and (2) upon the tendency of these molecules to ionize as measured by the apparent degree of ionization of the acid Bases are defined, in accordance with the same theory, as substances that produce hydroxyl ions in aqueous solutions

2. A Newer Concept of Acids

The concept of an acid as a substance that must first liberate hydrogen ions spontaneously before it can act as an acid is no longer regarded as a satisfactory definition Hydrogen ions are protons, and there is

little reason to believe that free protons can exist in solution to any greater extent than free electrons Instead, it is thought that they either remain as parts of the molecules of the acid, or they leave these molecules to form covalent combinations with molecules or ions of other substances An acid, therefore, forms ions in a solution only if its protons form combinations with molecules of the solvent (page 155) Thus, ammonium ion is produced in a solution of the acid HA in liquid ammonia, and the hydronium ion is produced in a solution of the same acid in water:

$$NH_3 + HA \rightleftarrows NH_4^+ + A^-$$
$$H_2O + HA \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$$

An acid is defined, therefore, as a proton donor, a substance that gives up protons to another substance In so doing, the acid may produce ions as shown in the equations above, but this is not true of acids in general For example, the hydronium ion, H_3O^+, is an acid and, as such, it may react with A^- in the reverse reaction described in the equation above to form water and the acid HA, in this instance, the acid is an ion itself, and it reacts to form neutral molecules The distinguishing characteristic of an acid, therefore, is not its production of any one kind of ion, or its production of any ions at all, but its behavior as a source of protons that can be supplied for combination with the molecules or ions of other substances Viewed in this light, dry hydrogen chloride is as much an acid as its aqueous solution. In fact, in aqueous solution molecules of hydrogen chloride probably exist only in small numbers, practically all of them having reacted with molecules of water to form hydronium (H_3O^+) ions In this case the hydronium ion instead of the HCl molecule acts as the acid The same is true of solutions of other strong acids such as HNO_3, HBr, and $HClO_4$ Since the real acid in solutions of all of these is the hydronium ion, it is easy to understand why these acids appear equally strong in aqueous solution They do not appear to be equally strong acids in other solvents, such as benzene, in which ions corresponding to the hydronium ion cannot be formed, and in which molecules of the different acids, themselves, must act as the proton donors

3 Bases and Their Reactions with Acids

In keeping with the new definition of an acid, *a base is a substance that accepts protons from an acid* The following general equation serves to illustrate the rôles played by both bases and acids

$$HA + B \rightleftarrows BH + A^-.$$

B is the base and HA is the acid One or both may be electrically charged or they may be uncharged molecules The hydrogen ion (H^+) probably never exists free, it either remains in the acid molecule HA or it combines, when A^- is formed, with another substance which acts as a base The following equations illustrate reactions between acids and bases In (1), for example, HA is $HC_2H_3O_2$, and B is the water molecule In the reverse reaction, (H_3O^+) is the acid and the $C_2H_3O_2^-$ ion is the base We see, here, illustrations of an electrically charged acid, H_3O^+, and a neutral acid, $HC_2H_3O_2$ Likewise the base $C_2H_3O_2^-$ is charged, while H_2O is neutral The reactions of other acids and bases are shown by the other equations

	Acid	*Base*		*Acid*	*Base*
(1)	$HC_2H_3O_2$ +	H_2O	$\rightleftarrows$	H_3O^+ +	$C_2H_3O_2^-$.
(2)	H_2O +	NH_3	$\rightleftarrows$	NH_4^+ +	OH^-.
(3)	H_3O^+ +	OH^-	$\rightleftarrows$	2 H_2O	
(4)	$HC_2H_3O_2$ +	NH_3	$\rightleftarrows$	NH_4^+ +	$C_2H_3O_2^-$
(5)	$HC_2H_3O_2$ +	OH^-	$\rightleftarrows$	HOH +	$C_2H_3O_2^-$

It will be noted that water, itself, acts as a base in accepting protons from acetic acid to form hydronium ions Ammonia, the hydroxyl ion, and the acetate ion are also bases In the forward reaction of (2) the water molecule reacts, however, as an acid in yielding a proton to the molecule of ammonia

The views of acids and bases that we have

just discussed were first expressed comprehensively in theories formulated by Bronsted and Lowry They are frequently referred to in chemical literature as the Bronsted concept of acids and bases. In keeping with this concept, a substance that can act either as an acid or as a base is described as *amphiprotic*

4. Neutralization in Aqueous Solutions

According to Arrhenius's theory, the neutralization of an acid and a base in aqueous solution is a reaction in which hydrogen ions of the acid and the hydroxyl ions of the base combine to form water, leaving the positive ions of the base and the negative ions of the acid to form a salt, e g , NaCl

$$Na^+OH^- + H^+Cl^- \longrightarrow Na^+Cl^- + HOH$$

According to the point of view of Bronsted, the acid, when it is dissolved in water, reacts with water molecules

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

The sodium hydroxide — an ionic compound — is completely ionized When solutions of the two substances are mixed, the following reaction occurs

$$(Na^+ + OH^-) + (H_3O^+ + Cl^-) \longrightarrow 2\,H_2O + (Na^+ + Cl^-)$$

Actually, according to the Bronsted concept, sodium hydroxide is a salt When dissolved in water, the anion, OH^-, of this salt acts as a base when a substance that can supply protons is added to the solution In aqueous solutions, other bases also produce hydroxyl ions by reacting with molecules of water For example,

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$
$$C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HC_2H_3O_2 + OH^-$$

In aqueous solutions, therefore, the base that reacts with an acid is the hydroxyl ion

The tendency of this base (OH^-) to remove protons from acids is stronger than that of other bases, such as NH_3 and $C_2H_3O_2^-$, because water, which is produced by OH^- ion when it acts as a base, is much less ionized (is a weaker acid) than the substances produced when other bases accept protons from acids.

5. Protolysis

According to the Bronsted concept, neutralization is a special case of a reaction between an acid and a base in which *molecules of water are produced* In several of the reactions listed on page 435, the reaction of an acid with a base, e g ,

$$HC_2H_3O_2 + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + C_2H_3O_2^-,$$

does not produce water The fundamental characteristic of these reactions is the *transfer of protons* from acid to base A reaction in which this transfer occurs is called a *protolytic reaction*

6 Present Status of the Concepts of Acids and Bases

It is unfortunate for the student that acids and bases are still defined and treated in chemical literature from both the old and the new points of view The new concepts are favored, in general, because they can be applied to solutions in solvents other than water, and even to acids and bases that are not dissolved at all The older concepts are still in evidence largely because most of the reactions between acids and bases that are studied or used in the laboratory occur in aqueous solutions, for which our choice of definitions is not a matter of great moment

For our present study, we shall make considerable use of the older concepts, since the solutions with which we are concerned are those in which water is the solvent, and since, also, we shall deal with many weak electrolytes, most of which are acids After all, there is no fundamental difference between the two definitions of acids, both include the principle that an acid must yield hydrogen ions to another substance In aqueous solutions, according to the older theory, hydrogen ions are liberated by the acid and are then free to act with a base, the later theory also deals with hydrogen ions and, in aqueous solution, these are hydrated. When these hydrated hydrogen ions react with a base, however, it is the hydrogen ion or proton that reacts, and the water

molecule of the hydrated ion is set free again Thus, the essential point of difference involves the method by which ions are liberated from the acid, and also, of course, there is the question of whether or not the acid must first ionize before it can react The later theory assumes that in solvents unlike water and like benzene there is no preliminary ionization of the acid, molecules of the acid react directly by transferring protons to the base

7 Strengths of Acids, Bases, and Salts

Since early in the history of the Arrhenius theory, the strengths of electrolytes have been compared by determining their apparent degrees, or percentages, of ionization in aqueous solutions of the same concentration These comparisons have been based, for the most part, upon apparent degrees of ionization as measured by the conductivity method (page 477) The values thus obtained are fairly accurate measures of strength — for aqueous solutions at least — regardless of which theory of electrolytes we accept Certain strong electrolytes may be completely ionized, but even for these compounds the apparent degree of ionization is a measure of the extent to which their ions are independent and are not restricted by attractions that exist between them and other ions or molecules in the solution To

TABLE 23

The Strengths of Common Electrolytes* as Measured by Their Degrees of Ionization in Aqueous Solutions

	Acid		Percentage ionized
Hydrochloric,	HCl	N/10	92
Nitric,	HNO_3	N/10	92
Sulfuric,	H_2SO_4	N/10 (H^+, HSO_4^-)	90
	H_2SO_4	N/10 ($HSO_4^- \longrightarrow H^+ + SO_4^=$)	60
Oxalic,	$H_2C_2O_4$	N/10 (H^+, $HC_2O_4^-$)	40
	$H_2C_2O_4$	N/10 ($HC_2O_4^- \longrightarrow H^+ + C_2O_4^=$)	1
Carbonic,	H_2CO_3	M/10 (H^+, HCO_3^-)	0.17
Hydrosulfuric,	H_2S	M/10 (H^+, HS^-)	0.07
	H_2S	M/10 ($HS^- \longrightarrow H^+ + S^=$)	0.0001
Phosphoric,	H_3PO_4	M/10 (H^+, $H_2PO_4^-$)	27
	H_3PO_4	M/10 ($H_2PO_4^- \longrightarrow H^+ + HPO_4^=$)	0.1
	H_3PO_4	M/10 ($HPO_4^= \longrightarrow H^+ + PO_4^\equiv$)	0.0001
Acetic,	$HC_2H_3O_2$	N/10	1.34
Hydrocyanic,	HCN	N/10	0.01
	Bases		
Potassium hydroxide,	KOH	N/10	91
Sodium hydroxide,	$NaOH$	N/10	91
Barium hydroxide,	$Ba(OH)_2$	N/10	77
Ammonium hydroxide,	NH_4OH	N/10 ($NH_3 + HOH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$)	1.3
	Salts		
Potassium chloride,	KCl	N/10, and all salts of the type M^+X^-,	86
Calcium chloride,	$CaCl_2$	N/10, and salts of the type $M^{++}X_2^-$,	75
Cupric sulfate,	$CuSO_4$	N/10, and salts of the type $M^{++}X^=$,	39
Mercuric chloride,	$HgCl_2$	N/10, one of the few exceptions,	1

* The degree of ionization of a given substance varies with the temperature Most of the values in this table were determined at 18° C In the portion of the table dealing with salts M represents a metal and X a nonmetal or a negative radical, the valences are indicated by the + or − signs

the extent that the ions are thus restricted — for example, by the attraction between a positive ion and negative ions in the same solution — then mobility is decreased, and the ions can contribute only in a limited manner to the strength of the electrolyte if, as we believe, the behavior upon which strength depends involves the ions of the substance

The strengths of certain electrolytes, as measured by the method just described, are shown in Table 23 For the acids of this table, the symbol H^+ has been used in place of $H^+ H_2O$ or H_3O^+ for the hydrated hydrogen ion.

8. Strengths of Acids and Bases in Terms of the Bronsted Theory

In terms of Bronsted's theory of acids and bases, the relative strength of an acid depends upon its tendency, as compared with other acids, to give up protons for reaction with a basic substance The strength of a base depends upon the tendency of the base to combine with protons, that is, its attraction for the protons that an acid can supply Experimentally, evidence concerning the relative strengths of acids and bases *in aqueous solutions* can be secured by measuring the apparent degrees of ionization of the solutes For acids, the production of ions depends upon (1) the tendency of the acid to yield protons, and (2) the tendency of water to combine with protons to form H_3O^+ ions Of these two factors, (1) varies for different acids but (2) is the same for all The difference in the number of ions produced by equal molecular concentrations of different acids depends essentially, therefore, upon factor (1), and hence, we may look upon the apparent degree of ionization of the acid as a measure of its strength, regardless of the particular concept of acids that we wish to adopt

9. A Comparison of the Strengths of Acids and Bases

Hydrochloric acid is classified as a strong acid, because 92 per cent of its molecules in a 0 1 N solution — containing one tenth of a gram-molecular weight of HCl per liter — appear to be ionized Acetic acid in a solution of the same concentration appears to be ionized only to the extent of 1 3 per cent of its molecules It is evident, therefore, that one liter of the solution of hydrochloric acid contains many more hydrogen (or hydronium) ions than one liter of a solution of acetic acid Acetic acid is classified, therefore, as a weak acid

Sodium hydroxide is classified as a much stronger base than ammonium hydroxide, the apparent ionization of sodium hydroxide in a 0.1 N solution is 91 per cent, and that of ammonium hydroxide is only 1 3 per cent The former is a strong base, because all of its hydroxyl ions are free to act as a base by accepting protons, although they act, because of interionic attraction, as if only 91 per cent of them were free at any one time The small number of ions in the solution of ammonium hydroxide indicates that ammonia and water do not react to produce many ions

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Hence, in this solution there are few hydroxyl ions, at any one time, to act as a base, furthermore, ammonia itself cannot have a very strong capacity for combining with protons (as compared with the hydroxyl ion), because if it did, it would remove more of them from molecules of water and would thus produce more ions, when it is dissolved in water, than it actually does

10 Strengths of Acids and Bases as Measured by Indicators

The strengths of different acids and bases can be compared, also, by means of appropriate indicators The color that an indicator imparts to an aqueous solution in which it is dissolved depends upon the form in which the indicator exists in the solution, and the form depends, in turn, upon the concentrations of hydrogen and hydroxyl ions If solutions containing the same molecular concentrations of hydrochloric and acetic acids are treated with equal quantities of the indicator *methyl violet*, the colors of the two solutions will not be the same For N/10

hydrochloric acid solution the color is bluish-green, and for N/10 acetic acid it is violet. If the N/10 solution of hydrochloric acid is sufficiently diluted, it gives the same color with methyl violet as the N/10 solution of acetic acid. Blue litmus turns red in N/10 hydrochloric acid and acetic acid solutions, but it is not noticeably affected by a solution of hydrogen sulfide, H_2S, of approximately the same concentration. Since differences in the color of an indicator are the result of reactions involving hydrogen ions and the indicator, hydrochloric acid evidently makes available for reaction with the indicator more hydrogen ions than an equal number of molecules of acetic acid, and acetic acid more than hydrogen sulfide.

11. The Ionization of Salts

A salt can be defined as a compound composed of the cations (+) of a metal, or of positively charged radicals, such as NH_4^+, and the anions (−) produced when certain acids, such as HCl or H_2SO_4, transfer protons to a base. This definition must be carefully worded. It is necessary to specify "certain acids," because some acids, such as HOH or H_3O^+, do not form anions that can be regarded as the anions of salts, and some acids do not, of course, form any ions at all when they give up protons to a base.

All true salts by this definition are ionic compounds and, therefore, are strong electrolytes, their apparent degrees of ionization are relatively high (Table 23). A few pseudo-salts, such as mercuric chloride, are ionized only to about the same extent as acetic acid and ammonium hydroxide, but such compounds are rare.

From our knowledge of their ionic character we should expect salts to be ionized completely in aqueous solutions, and unquestionably they are, as we have already pointed out on page 242 and again on page 413. The apparent contradiction of this statement by data on the degree of ionization as measured by the conductivity method has been explained in terms of the Debye-Huckel theory by the decrease in conductivity resulting from interionic attraction in even moderately dilute solutions of the salts. If the interionic attraction theory is valid — and there is every reason to believe that it is — salts composed of divalent or trivalent ions should have smaller apparent degrees of ionization than salts composed of univalent ions. An ion that carries two units of positive charge should attract chloride ions, for example, more strongly, should produce greater resistance to the movement of these ions through the solution, and should, therefore, have a greater effect in reducing the electrical conductivity than a positive ion possessing only one unit of charge. How well the facts support this proposition may be observed by an inspection of the degrees of ionization of different salts (page 437). Salts consisting of univalent ions, such as NaCl, $NaNO_3$, and KCl, in N/10 solutions are ionized to an extent of 80 to 90 per cent. Salts containing one divalent and one univalent ion are ionized to an extent which is about 10 per cent less, on the whole, than the first group. Salts containing two divalent ions show an apparent degree of ionization of approximately 40 per cent.

12. The Ionization of Dibasic and Tribasic Acids, Acid Salts

Since a molecule of a dibasic acid contains two hydrogen atoms which may be liberated as protons for reactions with a base, we may think of such an acid as ionizing in two steps. The steps in the ionization of sulfuric and carbonic acids are shown below as equations in which we have omitted the part played by water in producing the ions. In (1) the acid ions, *bisulfate* and *bicarbonate*, are produced. In (2) normal anions of the acids are liberated, that is, sulfate and carbonate ions.

$$(1)\ H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-$$
$$(1)\ H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$
$$(2)\ HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^=$$
$$(2)\ HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^=$$

In moderately concentrated and in concentrated solutions of sulfuric acid, experimental evidence indicates that reaction (1) provides most of the ions, whereas reaction (2) forms very few sulfate ions. In very dilute solution, reaction (2) occurs to a greater extent. If a base is added to remove the hydrogen ions, reaction (2) runs to completion, and the solution contains, at the end of the reaction, sulfate rather than bisulfate ions. If the acid and sodium hydroxide are mixed in approximately equal molecular concentrations, the solution, after the reaction, contains sodium and bisulfate ions. If this solution is evaporated sodium bisulfate crystallizes.

A tribasic acid ionizes in three stages. A moderately concentrated solution of phosphoric acid (H_3PO_4), for example, contains chiefly hydrogen ions and dihydrogen phosphate ions.

$$(1)\ H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$$

In more dilute solutions, the following reaction occurs, forming the monohydrogen phosphate ion.

$$(2)\ H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^=$$

In very dilute solution appreciable concentrations of the simple phosphate ion may be formed.

$$(3)\ HPO_4^= \rightleftarrows H^+ + PO_4^{\equiv}$$

The extent to which the monohydrogen phosphate ion, $HPO_4^=$, ionizes is very slight in solutions of the usual concentrations.

Corresponding to the three phosphate ions that phosphoric acid forms, there are three sodium salts: sodium dihydrogen phosphate (NaH_2PO_4), sodium monohydrogen phosphate (Na_2HPO_4), and sodium phosphate (Na_3PO_4). The first two are *acid* salts, the last is the *normal* phosphate.

An *acid salt* may be defined as a salt that contains an anion that can act as an acid; the solution of an acid salt contains the ions of the acid as well as those of the normal salt. Thus, a solution of potassium bisulfate, $KHSO_4$, contains potassium, hydrogen, and sulfate ions. In addition to these, the acid salt also gives the acid-salt anion, HSO_4^-.

The apparent degrees of ionization of a few dibasic and tribasic acids are given, for each stage of the ionization of the molecule, in Table 23 (page 437). Attention is called to the great difference in the extents to which the first stage and the second or third stages of the ionization of these acids take place.

The terms *monoprotic*, *diprotic* and *triprotic* are sometimes used in referring to acids that contain, per molecule, one, two, and three hydrogen atoms, respectively, that can be liberated as protons for reactions with bases.

13 Diacid and Triacid Bases, Basic Salts

For each sodium ion in sodium hydroxide there is one hydroxyl ion; the formula is Na^+OH^-. The weight (grams) corresponding to this formula requires for its complete neutralization one gram-molecular weight of a monobasic acid — one gram-ion weight, or 1.008 g., of H^+. Sodium hydroxide, therefore, is a *monoacid base*. Barium hydroxide, $Ba(OH)_2$, and calcium hydroxide, $Ca(OH)_2$, are *diacid bases*, and aluminum hydroxide, $Al(OH)_3$, and ferric hydroxide, $Fe(OH)_3$, can be classified as *triacid bases*. *Basic salts* sometimes result from the partial neutralization of diacid and triacid bases. Basic cupric chloride, $Cu(OH)Cl$, and basic bismuth nitrate, $Bi(OH)_2NO_3$, are examples of such salts. They may react with additional acid to form normal salts, such as $CuCl_2$ and $Bi(NO_3)_3$.

14 Ionization Constants

Since the reactions by which ions are produced from molecules are reversible, we may set up equilibrium equations for these reactions and, knowing the apparent concentrations of the ions and molecules involved in these equilibria, we can determine the equilibrium constants for the reactions. As applied to reactions of this kind these constants are called *ionization constants*.

For the ionization of acetic acid, the equilibrium equation is

$$HC_2H_3O_2 \rightleftharpoons H^+ + C_2H_3O_2^-$$

$$(1) \qquad \frac{[H^+] \times [C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = K_I$$

If we take into account the formation of hydrated hydrogen, or hydronium, ions in an aqueous solution, the equation for the ionization of the acid is

$$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-,$$

and the ionization constant is defined as

$$(2) \qquad K_I' = \frac{[H_3O^+] \times [C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2] \times [H_2O]}$$

Of the four concentrations represented in this equation, the concentration of water, $[H_2O]$, is constant or may be so regarded for all dilute solutions. The concentration of water is 1000 g ÷ 18 g = 55.5 gram-molecular weights or moles per liter; this concentration is so much greater than the concentration of any other substance in the solution, that it would not be changed greatly even if all of the H_3O^+ and $C_2H_3O_2^-$ ions were changed into molecules of acetic acid and water. Hence we may write the equation as

$$(3) \qquad \frac{[H_3O^+] \times [C_2H_3O_2^-]}{[HC_2H_3O_2]} = K_I' \times [H_2O] = K$$

Since $[H_3O^+]$ in equation (1) and $[H^+]$ in equation (3) represent the same thing and have the same value, the ionization constant, K, of equation (3) is identical with the constant of equation (1).

15. Calculation of the Ionization Constant of Acetic Acid

To determine the numerical value of the ionization constant of acetic acid, we must know the concentrations at equilibrium of hydrogen ions, acetate ions, and undissociated acetic acid molecules. These can be found from the percentage of ionization of the acid. In N/10 acetic acid solution, 1.33 per cent of the molecules are ionized at 18° C. Now the N/10 solution contains 0.1 of a gram-molecular weight of the acid per liter. In calculating ionization constants, all concentrations are expressed in terms of molar quantities, e.g., 0.1 gram-molecule of acid per liter. Of this quantity of acetic acid, 1.33 per cent or 0.1 × 0.0133 = 0.00133 gram-molecular weight produces ions. Since each molecule in ionizing produces one hydrogen and one acetate ion, the molar (or ionic) concentration of each ion in this solution will be 0.00133 gram-ion per liter. The concentration of the acetic acid *that is not ionized* is the quantity added (per liter) minus the quantity that ionizes, or 0.1 − 0.00133 = 0.09867 gram-molecular weight per liter. These values can now be substituted in the equilibrium equation, thus permitting us to calculate K_I.

$$\frac{0.00133 \times 0.00133}{0.09867} = K_I =$$

$$\frac{0.00000169}{0.0987} = 0.000018$$

The value 0.000018 may also be written as 1.8×10^{-5}.

16. The Effect of Dilution upon the Ionization Constant

Let us now dilute the 0.1 normal solution of acetic acid to ten times its volume. The concentration of the acid is now 0.01 normal, and one liter contains only one tenth as much of the solute as one liter of the 0.1 normal solution contains. If the degree of ionization of the acetic acid were the same in the two solutions, the value of K_I for the ionization in the second solution would be smaller than for the first. The value of each concentration would be decreased to one tenth of its original value and the equilibrium constant would be

$$\frac{0.00013 \times 0.00013}{0.009869} = \frac{0.0000000169}{0.009869} =$$

$$1.8 \times 10^{-6}$$

We have learned, however, that the apparent degree of ionization increases with the dilution (page 411). Hence, in the more dilute solution, the ionic concentrations will be larger than those indicated above, and the

concentration of the undissociated acid will be smaller. The changes in concentration upon dilution are found to be exactly those required to restore the original value of K_I. This can be proved as follows. The apparent degree of ionization of acetic acid in a 0.01 normal solution (at 18° C.) is 4.17 per cent. For this solution, therefore, the concentration of the non-ionized acid is $0.01 - (0.0417 \times .01)$, or 0.009583, gram-molecular weight per liter. Each ionic concentration is 0.01×0.0417, or 0.000417, gram-ion per liter. Substituting these values in the equilibrium equation, we find that the value of K_I again proves to be 1.8×10^{-5}.

$$\frac{0.000417 \times 0.000417}{0.009583} = 0.000018$$

The same value of K_I holds fairly well for other concentrations of the acid, so long as the solutions are at least only moderately concentrated, and its constant value over a considerable range of concentrations has great significance. If the equilibrium constant of a reaction has any real meaning, it must *be* constant, that is, it must have the same value at the same temperature for different concentrations of the substances involved. Since the ionization constant for acetic acid is really constant, the principles of equilibrium, and the law of mass action, or molecular concentration, upon which these principles of equilibrium depend, can be applied at least to a dilute solution of this acid, and for like reasons to the solutions of other weak electrolytes. Reasons why K_I is not constant in concentrated solutions will be given in the following sections.

17. Ionic Equilibria of Strong Electrolytes

When we attempt to determine the ionization constants of strong electrolytes, such as NaOH or NaCl, we find that K_I for these substances has no definite value but varies greatly as the concentration changes. This variation of K_I means that for the solutions of these substances the law of molecular concentration and the principles governing chemical equilibrium are not strictly applicable.

This behavior of strong electrolytes might be anticipated since we have excellent reasons to believe that these substances are probably completely ionized. We have already learned (page 414) that the apparent degree of ionization of a strong electrolyte differs for different concentrations, not because more electrolyte ionizes in dilute solutions, but because of variation in the ionic attraction as a concentrated solution is diluted. This variation leads to an observed conductivity which is less than would be predicted upon the basis of the number of ions actually present in a definite volume of the solution. The more concentrated the solution, the denser the ions in that solution become, and the more restricted is the mobility of an ion because of the forces exerted upon it by other ions. We should not expect to find constant values for the "equilibrium constant" of sodium chloride, or similar substances, for the simple reason that there is no equilibrium, and there is no equilibrium because there is no reversible reaction between ions and molecules.

18. Activity and Activity Coefficients

The failure of the law of mass action or molecular concentration is not confined to solutions of strong electrolytes. The law fails for all reacting systems consisting of particles of any kind, if these particles are crowded closely together. We have learned that molecules of gases exert an attraction for each other, and that for liquids this attraction is even greater. Furthermore, in solutions varying degrees of attraction exist between molecules or ions of different solutes and molecules of solvent. All of these influences retard the movement of the particles, regardless of whether they are molecules or ions, and consequently cause a decrease in the speed of the reaction between any two varieties of particles in the mixture. We cannot, therefore, expect the speed of reactions to be proportional to the molecular

concentrations of the reacting particles in any of the following types of reactions

(1) Reactions between ions in solution
(2) Reactions between molecules in solution.
(3) Reactions between molecules of gases

Deviations from the normal behavior that is predicted by the Law of Mass Action become greater in all cases as the concentration increases

The deviations in reactions of type (1) are usually much greater than those in (2) and (3) because of the relatively strong forces of attraction resulting from the electrical charges of the ions In any reaction, however, the *effective* concentration of any particle (ion or molecule), as determined by the observed speed of the reaction in which that particle participates, differs from the *actual* concentration The effective concentration is usually termed the *activity* (a) of a certain ion or molecule The ratio of the activity to the actual concentration (c) is called the *activity coefficient* (f)

$$a = fc$$

The activity coefficient is not a constant It varies with the concentration, and in infinitely dilute solutions, or under other conditions where the reacting particles are free of all retarding influences, f becomes equal to unity.

$$a = c$$

If activities instead of concentrations are used in determining the speeds of a reaction, the law of molecular concentrations and the equilibrium equation may be applied more accurately to the reacting system Thus, more nearly constant values of the ionization constant (K_I') of HCl are obtained by the use of the following equation than by the usual form in which ordinary molecular and ionic concentrations are used

$$\frac{f\,[H^+] \times f\,[Cl^-]}{f\,[HCl]} = \frac{a_{H+} \times a_{Cl-}}{a_{HCl}} = K_I'$$

Similarly, for acetic acid the equation becomes

$$\frac{a_{H+} \times a_{Ac-}}{a_{HAc}} = K_I',$$

in which Ac^- is used to represent the acetate ion For weak electrolytes, such as acetic acid, K_I' and K_I differ but little, since for the solutions of such substances the activities of the ions are almost the same as the actual concentrations

19. The Ionization of Water

The ionization of water results in the formation of both hydrogen and hydroxyl ions, according to the Arrhenius theory

$$HOH \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

We are now inclined to believe, however, that the formation of the ions depends upon a reaction between two or more molecules of water in some such manner as the following equation indicates

$$H\cdot\dot{\ddot{O}}\;H + H\;\ddot{O}\;H \longrightarrow \begin{matrix}H\cdot O\;H^+ \\ H\end{matrix} + OH^-.$$

This explanation of the origin of ions is in keeping, of course, with the modern conception of acids and bases (page 435) As on other occasions, however, *we shall consider the ions of water to be H^+ and OH^- in the discussion that follows*

Water is an extremely poor conductor of the electric current, and the extent of its ionization, therefore, is very small We may be quite certain, however, that it does produce some ions, since it allows a feeble current to pass through it, and since its ions are necessary for an explanation of certain reactions in which it participates (page 181) The conductivity of very pure water, at ordinary temperatures, indicates that it contains one gram-ion each of hydrogen and hydroxyl ions in 10,000,000 liters, or a concentration in one liter of 0 0000001 (one ten-millionth) gram-ion A liter of water (1000 g at 4° C) contains $1000/18 \times 6\ 02 \times 10^{23}$

or 3.35 × 10^{25} molecules. This number may be written as 33,500,000,000,000,000,000,000,000. The number of the molecules which produce ions is 60,500,000,000,000,000. This means that one molecule in approximately 552,000,000 ionizes at ordinary temperatures. This is about 0.0000002 per cent.

20. The Ionization Constant of Water

The ionization constant of water is given by the equation

$$\frac{[H^+] \times [OH^-]}{[HOH]} = K_I$$

Because of the apparently slight degree of ionization of water, K_I must be very small. The numerical value of the constant may be calculated by substituting the values for the ionic concentrations and the concentration of the non-ionized water (as given above) in this equation. The portion of the water which does not ionize is almost equal to the total quantity and may be so regarded. Furthermore, when the equilibrium is disturbed and the reaction adjusts itself to restore equilibrium, the quantity of undissociated water that is formed or that disappears is so slight that *the total concentration of water may be regarded as constant*. Now the molecular concentration of non-ionized water is 55.5 gram-molecular weights per liter, the concentration of each ion (at ordinary temperatures) is 0.0000001 gram-ion per liter. The dissociation constant, therefore, is

$$\frac{0.0000001 \times 0.0000001}{55.5 - 0.0000001} = \frac{1 \times 10^{-14}}{55.5} = 1.9 \times 10^{-16}$$

Since the concentration of non-ionized water is enormous as compared with the extremely small concentrations of the ions, and since it is also practically constant, it is more convenient to write the equation for the equilibrium constant of water as follows

$$[H^+] \times [OH^+] = K_I \times [55.5] = K_{IW}$$

The constant, K_{IW}, is equal, therefore, to the product of the gram-ion concentrations of the ions of water (H^+ and OH^-). At ordinary temperatures K_{IW} has the value 1×10^{-14}. At higher temperatures, K_{IW} has somewhat greater values.

21. Hydrogen and Hydroxyl Ion Concentrations of Solutions

If the product of their concentrations is 1×10^{-14}, the concentrations of hydrogen and hydroxyl ions are each 1×10^{-7} gram-ion per liter at ordinary temperatures. This is the concentration in *pure water*. In any *solution* containing the two ions, the product of their concentrations must also always be 1×10^{-14}. Pure water, which contains equal concentrations of the two ions, represents a condition of exact neutrality. Likewise, any solution is exactly neutral if it contains 1×10^{-7} gram-ion each of hydrogen and hydroxyl ions. This does not mean that *any* solution that contains the two ions must contain the same concentration of each. If an acid is added to water, the concentration of the hydrogen ion is increased; if a base is added the concentration of the hydroxyl ion is increased. We must understand, however, that both kinds of ions are present in every aqueous solution, even if the solute produces neither ion, water itself produces both. As the concentration of the hydrogen ion increases, the concentration of the hydroxyl ion must decrease, and vice versa. The product of the two concentrations (temperature remaining constant) must always be the same as it is in pure water, 1×10^{-14}.

Let us consider the ionic concentrations in a N/10 solution of hydrochloric acid. If we may assume that this is completely ionized, the concentration of the hydrogen ion in this solution is 0.1 gram-ion per liter. The concentration of the hydroxyl ion is found by solving for [OH] in the equation

$$0.1 \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$[OH^-] = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-1}} = 1 \times 10^{-13}$$

The concentration of H^+ in N/1000 HCl solution is 0.001, if the acid is completely ionized. This may be written as 1×10^{-3}. Hence, $[OH^-]$ is 1×10^{-11}.

$$1 \times 10^{-3} \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$
$$[OH^-] = 1 \times 10^{-11}$$

A solution of N/1000 sodium hydroxide solution, if completely ionized, contains 0.0001 gram-ion of OH^- per liter. This solution, therefore, contains 1×10^{-10} gram-ion of H^+ per liter.

$$[H^+] \times 1 \times 10^{-4} = 1 \times 10^{-14}$$
$$[H^+] = \frac{1 \times 10^{-14}}{1 \times 10^{-4}} = 1 \times 10^{-10}$$

22 The Hydrogen Electrode, Comparisons of Hydrogen Ion Concentration

A direct method of determining the hydrogen ion[1] concentration of a solution depends upon the determination of the electromotive force, or potential, between free hydrogen and the hydrogen ions in that solution. An electrode consisting of a gold or platinum wire or foil and covered with finely divided platinum is placed in the solution, and pure hydrogen is passed over it. The hydrogen is adsorbed by the platinum, which catalyzes the dissociation of hydrogen molecules into hydrogen atoms. The atoms of hydrogen then establish equilibrium with the hydrogen ions of the solution. The complete reaction is represented by the following equation:

$$H_2 \rightleftarrows 2\,H \rightleftarrows 2\,H^+ + 2\,e,$$

where e represents an electron. When the concentration of the hydrogen ion is decreased, the equilibrium is disturbed, and the reaction proceeds toward the right. As hydrogen atoms change into ions, electrons are left on the electrode and increase its negative charge. On the other hand, an increase in the concentration of the hydrogen ion causes the reaction to go to the left, and ions are converted into neutral atoms and

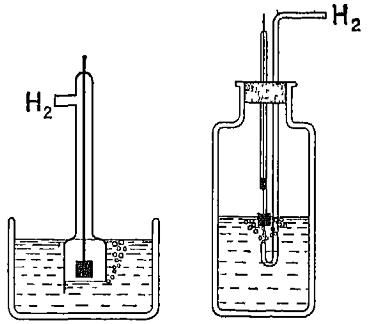


Figure 200 Hydrogen Electrodes

molecules. This change removed electrons from the electrode and decreases its negative charge. If the hydrogen electrode is placed in a circuit with another electrode whose charge remains constant, changes in the potential may be regarded as changes in the electrical charge of the hydrogen electrode resulting from changes in hydrogen ion concentration. Comparisons of the hydrogen ion concentrations of different solutions can thus be made.

23 pH or the Hydrogen Ion Index

Instead of expressing the concentration of hydrogen ions in gram-ions per liter, the concentration is often expressed in terms of pH, or the hydrogen ion index. The term pH is an abbreviation of the expression "potential of hydrogen."

Numerically, the pH of a solution is the *logarithm of the number of liters of the solution that contains one gram-atomic weight (1.008 g) of hydrogen as H^+ ion.* The same statement may be expressed in the form of an equation:

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]},$$

where $1/[H^+]$ is, of course, the reciprocal of the concentration of H^+ per liter, and is equal to the number of liters containing one gram-ion weight of hydrogen ion.

24 The pH of Water and of Solutions

Pure water contains 0.0000001 gram-ion of H^+ per liter. Hence the pH of water is

$$pH = \log 1/0.0000001 = \log 10{,}000{,}000$$

[1] As elsewhere, we are using here the hydrogen ion, H^+, instead of the hydronium, H_3O^+, to represent the positively charged ion of an acid in aqueous solutions.

Now the common logarithm of a number is the exponent of 10 which shows the power to which 10 must be raised to give the number The logarithm of 10 is 1, of 100, 2, of 1000, 3, and 10,000,000, 7. The pH of pure water therefore is 7

In a solution containing an acid the concentration of H^+ is greater than it is in water This means that the number of liters in which one gram-ion of H^+ is contained is smaller for the solution of the acid than for water, consequently, *the pH is smaller the greater the concentration of H^+* In an alkaline solution, the pH is greater than 7.

If we may assume that a 0 001 N solution of HCl is completely ionized, the concentration of the hydrogen ion is 0 001 N, and one gram-ion weight is contained in 1000 liters The logarithm of 1000 is 3 ($1000 = 1 \times 10^3$) and 3, therefore, is the pH of this solution The relationships between hydrogen ion concentration and pH, also the corresponding OH^- concentrations, are shown in Table 24

25. Use of Indicators in Measuring pH Values

The concentration of hydrogen ion, or the pH, of a solution can be measured by means of the hydrogen electrode (page 445) or by the use of other electrodes whose potentials are determined by the concentration of H^+ of the solutions in which they are immersed A simpler, but less quantitative method depends upon the colors produced when different indicators are added to the solutions This method is used, ordinarily, when only approximate values of the pH are required To explain the use of indicators for this purpose we must first understand why they change color as the concentration of hydrogen ion varies.

26 Theory of Indicators

An indicator that exhibits two colors possesses two different structural arrangements of its atoms Of these two forms, one may be regarded as non-ionized, and the other, as a substance resulting from the ionization of the first form, most indicators are weak acids, and we shall so regard them in this discussion. Let us designate the non-ionized form of the indicator as HIn and the ionized form as In^- In an aqueous solution the following equilibrium is established

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$$

If a base is added to this solution, the hydrogen ion is removed (to form molecules of water), and the reaction tends to run more completely to the right The effect is to increase the concentration of In^- and to decrease the concentration of HIn The color of the solution consequently becomes that of the ion, In^-, in an alkaline solution When an acid is added, the concentration of the hydrogen ion is increased This causes an increased speed of the reaction toward the left, and in restoring equilibrium, the concentration of In^-

TABLE 24

Relation Between Hydrogen Ion Concentration and pH (with Corresponding OH^- Concentrations)

Conc of H^+ (N)	No of liters which must be taken to obtain 1 gram-ion of H^+	pH	Conc of OH^- (N)
1 N or 1×10^0 N	1 or 1×10^0	0	1×10^{-14}
0 1 N or 1×10^{-1} N	10 or 1×10^1	1	1×10^{-13}
0 01 N or 1×10^{-2} N	100 or 1×10^2	2	1×10^{-12}
0 001 N or 1×10^{-3} N	1,000 or 1×10^3	3	1×10^{-11}
0 0001 N or 1×10^{-4} N	10,000 or 1×10^4	4	1×10^{-10}
0 00001 N or 1×10^{-5} N	100,000 or 1×10^5	5	1×10^{-9}
0 000001 N or 1×10^{-6} N	1,000,000 or 1×10^6	6	1×10^{-8}
0 0000001 N or 1×10^{-7} N	10,000,000 or 1×10^7	7	1×10^{-7}
0 00000001 N or 1×10^{-8} N	100,000,000 or 1×10^8	8	1×10^{-6}
0 000000001 N or 1×10^{-9} N	1,000,000,000 or 1×10^9	9	1×10^{-5}
0.0000000000001 N or 1×10^{-13} N	10,000,000,000,000 or 1×10^{13}	13	1×10^{-1}

is decreased and that of HIn is increased. In an acid solution, therefore, the color is that which is characteristic of the non-ionized form of the indicator HIn. The change from one color to the other might be expected to occur in an exactly neutral solution (pH = 7). This, however, is not the case. Each indicator changes within a certain range of pH, and this is usually not a pH of 7. The differences in the pH values required to change the colors of different indicators depend upon several factors. The number of In^- and H^+ ions which a given number of molecules of the indicator is able to produce is, perhaps, one of the most important of these factors. The greater the tendency of the indicator to ionize, of course, the more H^+ ions are required to reverse the reaction and reduce $[In^-]$ to a sufficiently low value so that its color will not predominate. The relative intensity of the colors of the two substances is also an important factor.

27. Examples of the Use of Indicators in Comparing Hydrogen Ion Concentrations

The colors of solutions of some of the

TABLE 25

Indicator Colors in Solutions of Different pH

R, red, B, blue, Y, yellow, V, violet, P, purple, O, orange, C, colorless, G, green, Ch, changing

Methyl violet	Methyl yellow	Methyl orange	Brom-phenol blue	Congo red	Sodium alizarin sulfonate	Methyl red	Brom-cresol purple	Brom-thymol blue	Litmus	Neutral red	Rosolic acid	Thymol blue	Phenolphthalein	Trinitrobenzene	Indigo carmine	pH
Y	R	R	Y	B	Y	R	Y	Y	R	R	Y	R	C	C	B	0
G	R	R	Y	B	Y	R	Y	Y	R	R	Y	O	C	C	B	1
B	R	R	Y	B	Y	R	Y	Y	R	R	Y	Y	C	C	B	2
V	Ch	R	Y	V	Y	R	Y	Y	R	R	Y	Y	C	C	B	3
V	Y	O	G	V	Y	R	Y	Y	R	R	Y	Y	C	C	B	4
V	Y	Y	B	R	Y	Ch	Y	Y	R	R	Y	Y	C	C	B	5
V	Y	Y	B	R	Ch	Y	Ch	Y	R	R	Y	Y	C	C	B	6
V	Y	Y	B	R	V	Y	P	G	Ch	Ch	Ch	Y	C	C	B	7
V	Y	Y	B	R	V	Y	P	B	B	Y	R	Y	C	C	B	8
V	Y	Y	B	R	V	Y	P	B	B	Y	R	G	Ch	C	B	9
V	Y	Y	B	R	V	Y	P	B	B	Y	R	B	R	C	B	10
V	Y	Y	B	R	V	Y	P	B	B	Y	R	B	R	C	B	11
V	Y	Y	B	R	V	Y	P	B	B	Y	R	B	R	C	B	12
V	Y	Y	B	R	V	Y	P	B	B	Y	R	B	R	O	G	13
V	Y	Y	B	R	V	Y	P	B	B	Y	R	B	Y	O	Y	14

common indicators corresponding to different pH values are shown in Table 25 It should be understood that the change from one color to another usually does not occur at a definite pH but occurs, sometimes, through a considerable range of changing hydrogen ion concentrations

The use of indicators in determining the pH of a solution is illustrated by the following examples If a solution gives a yellow color when methyl red is added, we know that the pH of this solution is above 5 (Table 25) If the same solution gives a yellow color with rosolic acid, we know that the pH is less than 7, but is between 5 and 7 If we find that the color of the solution is violet with sodium alizarin sulfonate and yellow with brom-cresol purple, the pH value is further restricted to a place between 5 and 6

When the pH has thus been restricted to a small range we may proceed as follows Let us say that we know that the pH lies between 8 and 10 Phenolphthalein changes from colorless to pink with increasing pH within this range It becomes slightly pink at a pH of about 8 5, and the color increases in intensity up to about 9 6 If we make standard solutions containing known concentrations of hydrogen ions within this range and add the same number of drops of a solution of the indicator to each, a set of solutions will be obtained varying in intensity of color If the solution of unknown pH is compared with these, after being treated with the same number of drops of the indicator solution, it will be found to match one of the standards, or perhaps to have a shade of color or an intensity which places it between two of the standards For other ranges of pH, other indicators may be used in a similar manner

28. The Importance of Hydrogen Ion Measurements and Control

The proper hydrogen ion concentration must be maintained to secure the results desired from many kinds of chemical change in nature, in industry, and in scientific investigations The pH of the blood of man must not vary far in either direction from an average value of 7 35 This pH indicates that the blood is slightly alkaline The pH usually increases a little after a person eats, because the stomach draws upon the hydrogen ions of the blood to produce the hydrochloric acid needed for digestion Measurements and control of hydrogen ion concentration are of importance in bleaching, dyeing, purification of water (pH affects the rate of filtration), corrosion of metals, manufacture of dyes and drugs, acidity of soils, sizing of paper, fermentations of sugar and starches, baking, and candy making In analytical chemistry the separation and detection of several of the metallic ions depend upon the pH of the solutions containing the ions Many other applications of pH measurements might be added, but those mentioned are indicative of their importance

REACTIONS BETWEEN IONS

29 Will Ions A^+ and B^- Combine?

Many compounds are formed by reactions between ions in solutions In all solutions containing two electrolytes, combinations of two pairs of ions are possible and may, or may not, occur Let us consider two electrolytes, A^+B^- and C^+D^- Ions A^+ and D^- may combine to form AD, and ions C^+ and B^- may form CB In some instances there are no indications that the ions of the solution combine, this is true, for example, when dilute solutions of potassium chloride and sodium nitrate are mixed (page 405) In other instances, the reaction between two ions occurs to at least a significant extent; in still others, it is almost complete in the sense that the ions are removed almost completely from the solutions The extent to which they are removed depends upon (1) the solubility of the compound that they form, and (2) its degree of ionization, if it is soluble Let us consider three specific examples

30 Reactions that Form a Slightly Soluble Gas

A solution of sodium carbonate and hydrochloric acid contains hydrogen, chloride, sodium, and carbonate ions Either positive ion (H^+ or Na^+) might be expected to combine with either negative ion (Cl^- or $CO_3^=$) Sodium ion does not combine with either negative ion, however, because both sodium chloride and sodium carbonate are soluble salts and are completely ionized Hydrogen ion will not combine with chloride ion, because hydrochloric acid is a highly ionized electrolyte, but it will combine with carbonate ion to form, first, the weakly ionized bicarbonate, HCO_3^-, ion and then, to a lesser extent, to form carbonic acid, H_2CO_3 This acid is unstable and decomposes into water and carbon dioxide, which is only slightly soluble and consequently escapes If carbon dioxide did not escape, or if carbonic acid were stable, we should expect the following equilibrium to be set up

$$H^+ + CO_3^= \rightleftarrows HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2CO_3$$

The escape of carbon dioxide from the solution disturbs this equilibrium and results, eventually, in almost complete removal of the carbonate ion, provided that a sufficient quantity of hydrochloric acid is added to convert all of the carbonate ion into carbonic acid So long, of course, as any carbon dioxide remains in the solution, there will be small concentrations of both bicarbonate and carbonate ions

31 The Formation of a Slightly Soluble Solid

A solution of barium chloride contains barium and chloride ions A solution of sodium sulfate contains sodium and sulfate ions When these two solutions are mixed, we might assume that the ions will remain together without any visible change, as in the solution of sodium nitrate and potassium chloride But something does happen in this mixture A white solid, which can be identified as barium sulfate, is precipitated from the solution Barium sulfate is only slightly soluble in water; about 0.00001 gram-molecular weight dissolves in one liter at 20° C It is possible, therefore, for a solution to contain only small concentrations of barium and sulfate ions When they are mixed, these ions form crystals of barium sulfate, leaving only as many ions in the solution as are required to produce saturation The removal of these ions from the solution, therefore, is almost complete Sodium and chloride ions remain in the solution, since sodium chloride is soluble

$$(Ba^{++} + 2\,Cl^-) + (2\,Na^+ + SO_4^=) \longrightarrow BaSO_4 \downarrow + 2\,(Na^+ + Cl^-)$$

In some reactions, both sets of ions may be removed from the solution This happens when both substances which the ions may form are slightly soluble This type of double decomposition is represented by the reaction of barium chloride and silver sulfate

$$(Ba^{++} + 2\,Cl^-) + (2\,Ag^+ + SO_4^=) \longrightarrow BaSO_4 \downarrow + 2\,AgCl \downarrow$$

If barium chloride and silver sulfate are added in equal molecular quantities, the liquid finally remaining after the precipitation of the two products contains almost nothing but water, since the solubilities of both products are of the order of 1×10^{-5} gram-molecular weight per liter

32. The Formation of Slightly Ionized Substances

When HCl and NaOH are placed in the same solution, the solution contains, at first, four ions — H^+, Cl^-, Na^+, and OH^-

$$(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (Na^+ + Cl^-) + H_2O$$

The sodium and chloride ions do not combine, of course, since sodium chloride is soluble and completely ionized, but the situation for hydrogen and hydroxyl ions is very different Water is only slightly ionized; to have a solution containing, simultaneously, a large number of each of these ions is to have, obviously, an impossible condition — an abundant supply of the ions of a substance that can produce very few ions We have learned (page 444) that the product of the concentrations of these two ions at

25° cannot exceed 1×10^{-14} If greater concentrations than correspond to this product are brought together, there can be but one result. The ions will combine to form molecules of water until the ionic concentrations remaining yield this product The small value of the product, $[H^+] \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$, indicates just how small the concentrations of H^+ and OH^- must become The reaction of these two ions, therefore, is almost complete

Whenever the ions of any weak electrolyte are brought together in solution, they react to form the non-ionized molecules of the electrolyte until equilibrium is established Since the ionization constants of all weak electrolytes are small fractions, this means that many of the ions are converted into molecules before equilibrium is established Thus, when hydrogen ions and acetate ions are brought together, they combine to form molecules of acetic acid until, at equilibrium, the product of the ionic concentrations divided by the concentration of non-ionized acetic acid is 0 000018

$$\frac{[H^+] \times [Ac^-]}{[HAc]} = 0\ 000018.$$

Because of the small size of this constant, these ions combine to a considerable extent The same is true for the ions, NH_4^+ and OH^-, H^+ and $S^=$, and the ions of other weak electrolytes

33 Neutralization

When a strong acid reacts with a hydroxide, such as NaOH, the only reaction that occurs is the combination of hydrogen and hydroxyl ions to form molecules of water We speak of this reaction as the neutralization of the acid and the base With weak electrolytes the changes that occur are different only in that these substances are slightly ionized and their reactions, consequently, are less nearly complete Let us consider the neutralization of acetic acid in an aqueous solution by ammonium hydroxide, which may be regarded as a solution of ammonia containing ammonium and hydroxyl ions

$$\begin{array}{ccc} HAc & \rightleftharpoons & H^+ + Ac^- \\ NH_3 + H_2O & \rightleftharpoons & OH^- + NH_4^+ \\ & & \downarrow\uparrow \\ & & HOH \end{array}$$

Starting with a solution of acetic acid, the concentration of the hydrogen ion is greater than it is in pure water (pH < 7) The extent to which it is greater depends upon two factors (1) the number of molecules of the acid per liter, and (2) the ionization constant of the acid As the base is added, the concentration of hydroxyl ion increases, and hence, since the product $[H^+] \times [OH^-]$ must always be 1×10^{-14}, the concentration of hydrogen ion decreases as the two ions combine to form molecules of water This decrease in the hydrogen ion's concentration disturbs the equilibrium between acetic acid and its ions, consequently, more molecules of acid ionize to restore equilibrium This change, in turn, leads to an increase in the concentration of hydrogen ion and prevents the establishment of the equilibrium involving the ions of water, $[H^+] \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$ More molecules of water are formed, whereupon more molecules of acid ionize, and so on

At the same time, the equilibrium,

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-,$$

is disturbed by the removal of OH^- ions to form water, and more molecules of ammonia are converted into ammonium ions If a sufficient quantity of ammonium hydroxide is added, the acid can be almost completely converted into water and acetate ions, at the same time, most of the hydroxyl ions are converted into water, leaving ammonium ions in the solution Since acetic acid and ammonium hydroxide are approximately equally ionized, a solution in which equivalent quantities of these two substances are mixed will contain approximately the same concentrations of hydrogen and hydroxyl

ions; the solution will be almost exactly neutral and its pH will be almost exactly 7

We must remember, however, that both acetic acid and ammonium hydroxide are weak electrolytes Since the solution resulting from the neutralization of one by the other contains some hydrogen and some hydroxyl ion and large numbers of acetate and ammonium ions, we must assume that it also contains at least very small quantities of the non-ionized acid and ammonia The ions of the acid must be in equilibrium with molecules of the acid, and ammonium and hydroxyl ions must be in equilibrium with molecules of ammonia and water All of this means that the reaction between the acid and the base is not complete, and that the reverse reaction occurs to some extent

34. The pH of Solutions in Which Acids Have Been Neutralized by Bases

One more question remains to be answered Are the concentrations of hydrogen and hydroxyl ions the same in all solutions in which an acid has been neutralized by adding an equivalent quantity of a base? Is such a solution neutral, acid, or alkaline? The answer depends upon the relative degrees of ionization of the acid and the base If they are approximately equally ionized — as we have seen acetic acid and ammonium hydroxide to be — the solution will contain about the same concentrations of hydrogen and hydroxyl ions and will be, therefore, almost exactly neutral

Let us consider the neutralization of acetic acid by the strong base, sodium hydroxide When one liter of 1 N sodium hydroxide is added to a solution containing one gram-molecular weight of the acid per liter, a sufficient number of hydroxyl ions is added to react with all the hydrogen ions that this weight of the acid can supply The solution containing the mixture, however, is not neutral, the concentrations of H^+ and OH^- are not each 1×10^{-7} and, if we add a suitable indicator, the color produced is not the color that the indicator should give for a pH of 7. Rosolic acid, for example, which is red in a solution whose pH is above 7, gives a definitely red color to this solution Even phenol red, which changes color at a pH of about 7.7, gives a red color, the color that it shows in an alkaline solution — one in which $[OH^-] > [H^+]$ The pH of this solution corresponds approximately to the transition range of phenolphthalein (8 3 – 9 5), and is, therefore, decidedly on the alkaline side of the neutral point This effect is the result of differences in the degrees of ionization of sodium hydroxide and acetic acid

$$\begin{array}{l} NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^- \\ HAc \rightleftarrows Ac^- + \ H^+ \\ \qquad\qquad\qquad\quad \downarrow\uparrow \\ \qquad\qquad\qquad\quad HOH \end{array}$$

Sodium hydroxide and sodium acetate are completely ionized, but there must always be an equilibrium between the ions and the molecules of acetic acid Since some of the hydrogen ions must remain in molecules of the acid, instead of being free to combine with hydroxyl ions, the concentration of hydrogen ion must be less than that of the hydroxyl ion, and hence the solution is alkaline, although equivalent quantities of the acid and base have been mixed

35 Standard Solutions and Titrations

A *standard solution* is one that contains a definite and known concentration of solute A solution that contains a sufficient quantity of acid to supply one gram-ion of hydrogen per liter, for example, is a standard solution Such a solution can be used to determine the concentration of sodium hydroxide in a solution of that substance The solution of the acid is added to a definite volume of the solution of the base until the quantity of acid added is equivalent to the quantity of base, as shown by the change in color of a suitable indicator The analysis of a solution by this procedure is called *titration* The *end-point* of a titration is reached when chemically

equivalent quantities of acid and base have been mixed The change in color of the indicator, which tells us when we have reached the end-point, should occur, therefore, at a pH that corresponds to the presence of equivalent quantities of the two substances, ideally, the change in color should occur at a pH of 7, although we shall soon see that, in practice, indicators that change colors at other pH values are sometimes more desirable

One liter of a 1 N solution of sodium hydroxide and one liter of a 1 N solution of hydrochloric acid contain equivalent weights of hydroxyl and hydrogen ions, respectively Hence a liter of one of these solutions requires by titration one liter of the other A suitable indicator for this titration is one that gives an end-point when these two volumes have been mixed

36. A Problem Involving Titration

The use of a standard solution in titration is illustrated by the following example

Let us assume that we wish to determine the weight of hydrogen chloride in a liter of a solution of the acid, that is, we wish to know the normality of the solution A definite volume of the solution is measured out in a beaker from a burette, Figure 201, or a pipette, Figure 202 A few drops of the solution of an indicator are then added, and a standard solution of a base is next added from a burette until the change of color of the indicator shows that all of the acid has been neutralized

If the sample of acid consists of 20 ml, and if 40 ml of normal sodium hydroxide solution is required for the neutralization, the solution of the acid is obviously twice as concentrated (2 N) If 20 ml of another solution of the acid is neutralized by 10 ml of normal sodium hydroxide solution, the concentration of the acid is 0 5 N, and so on

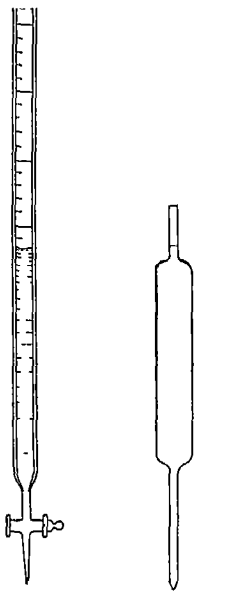


Figure 201 A Burette Figure 202 A Pipette

It should be noted that the volume of a standard solution of a base that is required to neutralize a definite volume of a solution of an acid *is not* a measure of the relative strength of the acid Equal volumes of normal acetic and hydrochloric acid contain the same number of ionizable hydrogen atoms, although the numbers of hydrogen ions existing in the two solutions at any one time are not the same The titration of the acid with a standard solution of a base determines the *total possible acidity* and not the hydrogen ion concentration The latter might be regarded as a sort of temporary acidity.

37 The Choice of Indicator in Titration

An acid can be said to have been neutralized by a base when chemically equivalent quantities of the two substances have been brought together For each gram-equivalent weight of the acid there must be added one gram-equivalent weight of the base This does not mean, however, that the pH of the mixture will be 7, because the solution containing chemically equivalent weights of the substances will usually not be exactly neutral Strict neutrality will be attained only if the acid and base are ionized to the same extent (page 450) *Different indicators must be used with different types of acids and bases to determine when exactly equivalent quantities*

of the two substances have been brought together Given below are the pH values of the solutions resulting when equivalent quantities of different types of acids and bases are mixed, with the type of indicator most desirable for use in determining the end-point of the titration

(1) Strong base and strong acid The solution is almost exactly neutral, pH about 7 Use rosolic acid, litmus, neutral red, thymol blue, almost any indicator can be used Methyl orange is often added Care should be taken to exclude carbon dioxide, since this is a weak acid and would influence the concentration of hydrogen ion considerably

(2) Strong base and weak acid The solution is slightly alkaline (pH > 7) Use phenolphthalein or cresol red The former is most often used

(3) Strong acid and weak base The solution is slightly acid (pH < 7) Use methyl orange, methyl red, or brom-phenol blue The first is most often used

(4) Weak acid and weak base. The solution is either acid or alkaline depending upon whether the acid or the base is stronger No indicator works very well.

38 Hydrolysis

We might expect the solution of a salt, which is made by neutralizing an acid and a base, to be neutral We must consider, however, the possible reactions that may occur between the ions of the salt and the ions of water To the extent that such reactions occur, the salt is said to be *hydrolyzed* Substances other than salts also hydrolyze Thus, the halides of phosphorus react with water to form phosphorous acid and the hydrogen halides (page 347), although these compounds of phosphorus are not salts. Hydrolysis may be defined, therefore, as a double decomposition involving the ions of water and another substance, usually a salt

39 Examples of the Hydrolysis of Salts

Let us examine the reaction possibilities of the solutions of a few typical salts in water

(*a*) *Sodium Chloride* (NaCl)

$$\begin{aligned} NaCl &\longrightarrow Na^+ + Cl^- \\ HOH &\rightleftharpoons OH^- + H^+ \end{aligned}$$

Both sodium hydroxide and hydrochloric acid are strong electrolytes, in dilute solutions, at least, the latter can be considered as completely ionized as the sodium hydroxide, which even in its solid state is composed of ions Neither the hydrogen ions nor the hydroxyl ions are removed from this solution to form molecules of a weak acid or a weak base, a slightly soluble solid, or a gas, and hence, the equilibrium,

$$HOH \rightleftharpoons H^+ + OH^-,$$

is undisturbed, and the concentrations of hydrogen and hydroxyl ions remain the same in a solution of sodium chloride as they are in pure water The ions of the salt react with neither ion, and hence this salt is not noticeably hydrolyzed, and its solution is neutral

(*b*) *Ammonium Acetate* ($NH_4C_2H_3O_2$)

$$\begin{array}{llcl} NH_4Ac \longrightarrow & NH_4^+ & + & Ac^- \\ HOH \rightleftharpoons & OH^- & + & H^+ \\ & \downarrow\uparrow & & \downarrow\uparrow \\ & NH_3 + H_2O & & HC_2H_3O_2 \end{array}$$

Both acetic acid and ammonium hydroxide are weak electrolytes Although water is very slightly ionized, it does produce small concentrations of its ions in the solution, and ammonium acetate, of course, produces large concentrations of ammonium and acetate ions At the time that the salt dissolves, the solution therefore contains the ions of acetic acid but no non-ionized molecules This is an unstable and impossible condition, since this acid is only slightly ionized Hence its ions combine to form molecules of the acid until the conditions of the equilibrium are fulfilled

$$\frac{[H^+] \times [Ac^-]}{[HAc]} = 0\ 000018$$

Since this constant is small, and since the concentration of the acetate ion is very great, the concentration of acetic acid (molecules), also, must become fairly large before equilibrium can be established For this to happen, the concentration of hydrogen ion must become small, since there are no molecules of acid in the beginning

Likewise, hydroxyl ions are removed from the solution by reacting with ammonium ions to establish equilibrium in the reaction

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-.$$

Now the apparent degrees of ionization of ammonium hydroxide and acetic acid are about the

same, hence equal concentrations of H^+ and OH^- ions are removed from the solution to form about the same number of molecules of acetic acid and ammonia. As the ions are thus removed, more molecules of water ionize to maintain the equilibrium required by the equation

$$[H^+] \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14},$$

but the solution remains almost exactly neutral.

For the reasons given above, the hydrolysis of a salt of a weak acid and a weak base[1] is at least fairly extensive. The extent to which the reaction is completed depends upon the extent to which the acid and base are ionized, because this condition determines, in turn, the extent to which the ions of the salt and those of water combine to form non-ionized molecules of the acid and base. The solution of ammonium acetate is practically exactly neutral, because the acid and base are ionized to approximately the same degree. This means that the hydrogen and hydroxyl ions are withdrawn from the solution to about the same extent.

(*c*) *Sodium acetate* ($NaC_2H_3O_2$).

$$NaAc \longrightarrow Na^+ + Ac^-$$
$$HOH \rightleftarrows OH^- + H^+$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$HAc$$

Since sodium hydroxide is much more highly ionized than acetic acid, the solution of sodium acetate shows an alkaline reaction ($pH > 7$). Hydrogen ions are converted into molecules of acetic acid until the equilibrium for the ionization of this acid is established. This disturbs the ionization equilibrium of water, and more molecules of this substance ionize. Since the hydroxyl ions are not removed, they accumulate, thus reducing the concentration of hydrogen ion in accordance with the requirement that $[H^+] \times [OH^-]$ must be equal to 1×10^{-14}. Sodium acetate is hydrolyzed to a greater extent than sodium chloride but less than ammonium acetate.

(*d*) *Ammonium Chloride* (NH_4Cl)

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$
$$HOH \rightleftarrows OH^- + H^+$$
$$\uparrow\downarrow$$
$$NH_3 + H_2O$$

[1] The solution of ammonia in water is regarded as a weak base, because the ammonia reacts with water to form relatively few ions.

The hydroxyl ions are removed from the solution to establish equilibrium between the ions of NH_4^+ and OH^-, on the one hand, and molecules of water and ammonia on the other. Hence, more water ionizes, and the hydrogen ions, which are not removed from the solution, accumulate to give the solution a decidedly acidic character. Ammonium chloride is hydrolyzed to about the same extent as sodium acetate.

40 The Extent of Hydrolysis

Hydrolysis is one of those reactions between ions (page 449) that occur because of the formation of slightly ionized substances. Those salts are most highly hydrolyzed, therefore, which form the least ionized acids and bases. If both are weak, hydrolysis is more extensive than if one is strong. If one is an insoluble solid or a gas, this also causes the hydrolysis to be more pronounced.

41. Hydrolysis of Salts Explained in Terms of the Bronsted Concept

According to the Bronsted concept, the hydrolysis of a salt involves simply the protolytic reaction (transfer of a proton) between an acid and a base. The acid is water and the base is the anion of the salt in solutions of salts such as sodium acetate:

$$H_2O + C_2H_3O_2^- \rightleftarrows HC_2H_3O_2 + OH^-$$

The hydrolysis of sodium acetate would be much more nearly complete except for the fact that OH^- is a stronger base than $C_2H_3O_2^-$, and hence OH^- has a stronger tendency to attract and hold the proton, thus forming HOH, than $C_2H_3O_2^-$ has in forming $HC_2H_3O_2$. Some protons are transferred from water to acetate ions, however, and such changes produce additional OH^- ions, thus causing the solution of the salt to be alkaline ($pH > 7$). In the solution of a salt of a weak base and a strong acid, e g., ammonium chloride, NH_4Cl, hydrolysis results from the reaction of the cation, NH_4^+, of the salt with water

$$NH_4^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + NH_3.$$

Here again, hydrolysis is limited by the fact that ammonia is a stronger base than water, it reacts with protons and holds them more firmly than water Because the reaction does occur to some extent, additional H^+ ions (actually, H_3O^+ ions) are produced, and the solution is acidic in properties (pH < 7)

42. Hydrolysis of Hydrates

The salts of many of the metals and the anions of strong acids form solutions that are slightly acidic It is believed that this condition is the result of reactions of hydrated ions with water. For example, the hydrated aluminum ion may react with water as follows

$$Al(H_2O)_6^{+++} + H_2O \longrightarrow [Al(H_2O)_5OH]^{++} + H_3O^+$$

Solutions of cupric chloride, $CuCl_2$, and cupric sulfate, $CuSO_4$, and similar salts are acid in reaction for the same reason

43. The Common Ion Effect

The common ion effect is observed when one of the ions of a weak electrolyte is added in excess to the solution When this is done, the concentration of the other ion is decreased, and the concentration of the nonionized (molecules) of the electrolyte is increased. *The general effect, therefore, is to reduce the percentage of ionization of the electrolyte*

Let us illustrate by using again a solution of acetic acid The common ion effect will be observed if sodium acetate is added to the solution, the acetate ion is the common ion We shall assume that equilibrium had been established before the sodium acetate was added

$$HAc \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftarrows}} H^+ + Ac^-$$

The salt is ionized completely, and its addition, therefore, considerably increases the concentration of the acetate ion Since the speed of reaction (2) is increased by this change of concentration, while that of reaction (1) is not, molecules of acetic acid will be produced temporarily in greater numbers than they ionize Finally, however, as the ions are withdrawn and the number of nonionized molecules increases, the two speeds will become equal again, and equilibrium will be established once more For the new equilibrium, the concentration of hydrogen ion will be less than for the first, and the concentrations of acetate ions and acetic acid molecules will be greater

To take a definite example, let us assume that we have, at first, a tenth-normal solution of the acid Since acetic acid is 1 34 per cent ionized in this solution, the concentration of each ion is 0 00134 gram-ion per liter

$$\frac{0\ 00134 \times 0\ 00134}{0.0987} = 0\ 000018$$

Let us now add solid sodium acetate to the extent of 0 1 gram-molecular weight per liter We shall assume that the salt is completely ionized, hence we have added 0 1 gram-ion of acetate The total concentration of the acetate ion is now 0 00134 + 0 1 = 0 10134 gram-ion per liter To restore equilibrium a certain number of hydrogen ions and an equal number of acetate ions combine to form molecules of acetic acid Let us call this number x The equation for the new state of equilibrium, therefore, is

$$\frac{(0\ 00134 - x)\ (0\ 10134 - x)}{(0\ 0987 + x)} = 0\ 000018$$

Solving this equation for x we find it to be 0 00132 The concentration of the hydrogen ion is reduced by the sodium acetate to 0 00134 − 0 00132 = 0 00002 gram-ion per liter

44. The Effect of Different Ions upon the pH or Acidity of Solutions

The pH of the solution of any weak acid is always increased by the addition of a salt of the acid, as for example the addition of sodium acetate to a solution of acetic acid. This effect means that the percentage of the acid that is ionized is decreased by the addi-

tion of the salt, and that the acid appears to be weaker than it is in a solution containing only the acid and water.

We can show that an excess of ammonium or hydroxyl ions decreases in a similar manner the extent to which ammonia and water react to form these two ions. Thus, a solution of ammonium hydroxide in which there is also dissolved an ammonium salt, such as ammonium chloride, has a lower pH than a solution containing nothing but ammonium hydroxide.

Solutions of strong acids and strong bases, such as HCl and NaOH, are not appreciably affected by the addition of the salts of the acid or base. The concentration of hydrogen ion in a solution of HCl to which an acetate, or the salt of any weak acid, is added, however, is much smaller than it is in a solution to which no salt has been added. The reason for this effect is apparent from the following equation.

$$\begin{array}{l} HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^- \\ NaAc \longrightarrow Ac^- + Na^+ \\ \qquad\qquad\quad \downarrow\uparrow \\ \qquad\qquad\quad HAc \end{array}$$

The addition of ammonium chloride likewise reduces the concentration of hydroxyl ion in the solution of a strong (hydroxide) base.

$$\begin{array}{l} NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^- \\ NaOH \longrightarrow OH^- + Na^+ \\ \qquad\qquad\quad \downarrow\uparrow \\ \qquad\qquad NH_3 + H_2O. \end{array}$$

When ammonium and hydroxyl ions are mixed, they must react to form ammonia and water until equilibrium is established. Since the concentration of the ammonium ion is high, the concentration of the hydroxyl ion is reduced considerably, and hence the concentration of the hydrogen ion must be increased correspondingly, by the further ionization of water, so that the product $[H^+] \times [OH^-]$ may be kept at its constant value of 1×10^{-14}.

45. Buffered Solutions

The pH of a solution containing a relatively high concentration — let us say 0.1 N — of acetate ion is not much affected by the addition or removal of small quantities of an acid. The ionization constant, 0.000018, of acetic acid must be maintained, and this means that the concentration of H^+ must remain small as long as the concentration of Ac^- is large. If a small quantity of a strong acid is added, the hydrogen ions and acetate ions react to restore equilibrium, which will require that the concentration of H^+ be reduced to almost the same small value as before the acid was added. If this should not happen, the product $[H^+] \times [Ac^-]$ would be too large to give the correct value of the ionization constant. Wide variations in the concentration of H^+ are thus prevented by the use of a relatively high concentration of Ac^- ion.

For similar reasons the concentration of hydroxyl ion cannot vary greatly in a solution of ammonium hydroxide that contains a high concentration of ammonium chloride. In general, we may say that the pH of any faintly acid or alkaline solution tends to remain practically constant, regardless of other ions that may be added, if the solution contains the proper salt, that is, the salt of a weak acid for faintly acid solutions and the salt of a weak base for a faintly alkaline solution. These salts are said to buffer the solution and are called *buffer salts*.

The principle of buffer action has many important applications. One of the most important of these is the buffering effect of certain salts, such as phosphates, in the blood. The pH of the blood is maintained at about 7.35. Certain processes in the body tend, however, to alter this value. The withdrawal of hydrogen ion to form the hydrochloric acid of the gastric juice is a process of this kind. Another is the oxidation of sugars and other substances in the body. This reaction results in the formation of carbon dioxide which accumulates in the blood, unless the respiratory organs are able to remove it as rapidly as it forms. Since carbon dioxide forms an acid in

solution, its accumulation would lead to a decrease in the pH. This decrease would be more pronounced and might lead to serious effect if buffer salts did not act to maintain a more nearly constant hydrogen ion concentration. If the buffer salts cannot prevent a slight increase in acidity, the pH drops and this leads to a stimulation of the nerve centers that control the rate of respiration. The rate of respiration is increased in order that the excess of carbon dioxide may be expelled. As soon as the pH of the blood has returned to its normal value, the rate of respiration also becomes normal again.

Not only does buffer action play an important part in the blood, but we know that many other biological processes in solutions occur in the presence of certain buffer salts. The digestion of different foods must occur in solutions that are buffered to a fairly definite hydrogen ion concentration.

46. Ionic Equilibria in Saturated Solutions

A solution which is saturated with a substance at a definite temperature contains a definite concentration of that substance. Let us consider the solution of a slightly soluble salt, such as silver chloride, *that has been prepared by mixing the solid salt with pure water*. Crystals of silver chloride, AgCl, contain equal numbers of silver and chloride ions, and hence, for each chloride ion in a saturated solution prepared in the manner described, there is one silver ion. Furthermore, the saturated solution of silver chloride, at a definite temperature, always contains the same concentration of the salt. Therefore, it is evident that the concentrations of the ions are *equal* and *constant*. The product of the concentrations is also constant:

$$[Ag^{+}] \times [Cl^{-}] = \text{Constant}$$

The concentrations of the two ions, however, are not always the same in saturated solutions prepared in other ways. If the concentration of chloride ion is increased by the addition of sodium chloride, the solubility of silver chloride decreases. A saturated solution, under this condition, contains less silver ion and more chloride ion than a

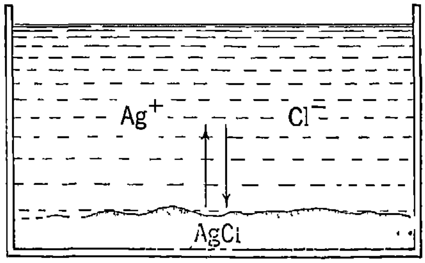


Figure 203
The solubility product of silver chloride (at a given temperature) is the product of the concentrations of the silver and the chloride ions in a saturated solution

saturated solution made by dissolving silver chloride in pure water. In the presence of sodium chloride, the decrease in the concentration of silver ion is proportional to the increase of chloride ion. The product of the ionic concentrations $[Ag^{+}] \times [Cl^{-}]$ therefore remains unchanged. The product of the ionic concentrations in a saturated solution of a substance, like silver chloride, that contains only univalent ions, is called the *solubility product* of the substance. The name is quite appropriate, because the numerical value of the product depends essentially upon the (molar) solubility of the compound. The principle of the solubility product applies only to compounds (composed of ions) that are slightly soluble and whose saturated solutions, therefore, are very dilute.

In silver chloride, each ion has a unit charge (Ag^{+} and Cl^{-}). In silver sulfate, however, two silver ions, each carrying one unit of positive charge, are required to form the chemical equivalent of one sulfate ion, $SO_4^{=}$. A saturated solution prepared by dissolving silver sulfate in pure water contains, therefore, twice as many silver ions as sulfate ions. Experimentally, we can show that the solubility of silver sulfate, and hence the concentration of sulfate ion in a saturated solution, decreases in a manner that is directly proportional to the square of the concentration of silver ion. The equation for the solubility product of silver sulfate may be written as

$$[Ag^{+}]^2 \times [SO_4^{=}] = \text{Solubility Product}$$

We should therefore extend our definition of the solubility product to state that *it is the product of the ionic concentrations, in a saturated solution, and is obtained by taking as a factor the concentration of each ion as many times as that ion appears in the formula of the substance*

Calculations of Solubility Product

Let us calculate the solubility product of silver chloride The solubility of silver chloride is 0 00001 gram-molecular weight per liter at 18°. Since the molecule does not exist, this means really that 0 00001 × (the combined gram-atomic weights of Ag^+ and Cl^- ions) dissolves in one liter Since the two ions are produced in equal numbers, the saturated solution contains 0 00001 gram-ion each of Ag^+ and Cl^- per liter The solubility product, therefore, is

$$0\ 00001 \times 0\ 00001 = 0\ 0000000001, \text{ or } 1 \times 10^{-10}$$

The solubility of magnesium hydroxide is 0 0002 gram-molecular weight per liter Assuming that this substance is completely ionized, the concentration of the magnesium ion (Mg^{++}) is 0 0002 gram-ion per liter But the concentration of the hydroxyl ion is twice this amount (0 0004 gram-ion per liter), since two hydroxyl ions are formed for each magnesium ion The solubility product, therefore, is equal to

$$0\ 0002 \times (0\ 0004)^2 = 0\ 000000000032, \text{ or } 3\ 2 \times 10^{-11}$$

The solubility products of other substances are given in Table II, Appendix

47. Conditions Determining the Extent to Which an Ion can be Removed from a Solution by Precipitation

A substance begins to precipitate as soon as the product of the concentrations of its ions exceeds its solubility product, and the total quantity that precipitates depends upon the extent to which the product of the concentrations of the ions exceeds the solubility product Temperature, of course, has an effect, because the solubility, and hence the solubility product, changes as the temperature changes

The presence of other ions also alters the value of the solubility product of a compound, because such ions produce electrostatic forces that must inevitably have an influence upon the motion of the ions of the compound This effect may change considerably the concentrations of the ions that must be present to make the rates of solution and precipitation, or crystallization, equal.

Consider, for example, the precipitation of silver chloride when one gram-ion each of silver and chloride ions are brought together in one liter of an aqueous solution Silver chloride must precipitate until the product of the concentrations of its ions is 1×10^{-10}, or each concentration is reduced to 0 00001 gram-ion per liter This means that 1 − 0 00001 or 0 99999 gram-molecular weight of AgCl will precipitate This quantity varies slightly, of course, with the temperature Unless the product of the ionic concentrations of the silver chloride solution exceeds 1×10^{-10}, no precipitate will form For example, no precipitate forms when 0 1 gram-ion of silver is placed in a solution containing 1×10^{-11} gram-ion of chloride ion per liter, because $0\ 1 \times 1 \times 10^{-11} = 1 \times 10^{-12}$, and this product is smaller than 1×10^{-10} This solution of silver chloride is not saturated

48 How Can an Ion Be Most Completely Precipitated?

Let us say that we wish to remove silver ion as completely as possible from a solution by precipitating it as silver chloride Since $[Ag^+] \times [Cl^-]$ in a saturated solution must be 1×10^{-10}, at 20°, it is obvious that the concentration of the silver ion in such a solution depends upon the concentration of the chloride ion, and that it decreases as the latter increases If we wish to leave as little silver ion as possible in the solution — or precipitate as much of it as possible — we must make the chloride ion's concentration as great as conditions allow For example, a solu-

tion that contains 1 gram-ion per liter of Cl^- can contain only 1×10^{-10} gram-ion of Ag^+

$$1 \times [Ag^+] = 1 \times 10^{-10}$$
$$[Ag^+] = \frac{1 \times 10^{-10}}{1}$$

If the concentration of the chloride ion is 0 001 gram-ion per liter, then the concentration of the silver ion must be 1×10^{-7} for a saturated solution, and so on

49. The Influence of Hydrogen Ions upon the Precipitation and Solution of Calcium Carbonate

Let us consider the effect of the presence of hydrogen ions upon the precipitation of the carbonate of calcium A solution containing sodium carbonate and calcium chloride will ordinarily yield a precipitate of calcium carbonate, since the solubility product of this substance is small ($1\ 69 \times 10^{-6}$) In the presence of an acid, however, the following ionic reactions reduce the quantity of calcium carbonate that will precipitate.

$$H^+ + CO_3^{-} \rightleftarrows HCO_3^{-}.$$

In the presence of a sufficient concentration of hydrogen ion, the following reactions also occur

$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3$$
$$H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2 \uparrow$$

Even if the reaction proceeds no further than to form bicarbonate ion, the concentration of carbonate ion is considerably reduced, because the bicarbonate ion is slightly ionized Although the concentration product of the carbonate and calcium ions may still be large enough to exceed the solubility product of calcium carbonate, certainly it cannot exceed it as greatly as it would in an acid-free solution, and hence a smaller quantity of calcium carbonate will precipitate If sufficient acid is added, the concentration of the carbonate ion will be reduced to such a low value that the solubility product of calcium carbonate cannot be exceeded No precipitate forms when this happens

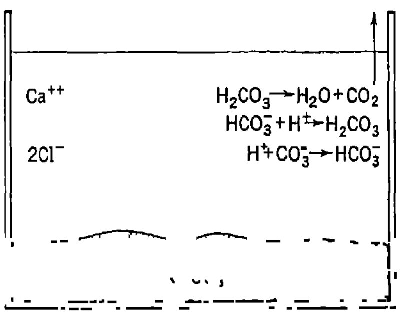


Figure 204. The Solubility of Calcium Carbonate in a Solution Containing Hydrochloric Acid

Consider, also, the changes that occur when an acid is added to a saturated solution of calcium carbonate in equilibrium with the solid (Figure 204)

$$\downarrow CaCO_3\ (\text{solid}) \rightleftarrows Ca^{++} + CO_3^{=}$$
$$HCl \rightleftarrows Cl^- + H^+$$
$$H^+ + CO_3^{=} \rightleftarrows HCO_3^- \text{ and}$$
$$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2CO_3$$

Before the acid is added, the product of the concentrations of calcium and carbonate ions is equal exactly to the solubility product ($1\ 69 \times 10^{-6}$), since the solution is saturated The addition of the acid supplies hydrogen ions, which react with the carbonate ions, thus reducing their concentration, and causing the product of the ionic concentrations of the solution to fall below the solubility product Since the solution is no longer saturated, more calcium carbonate dissolves to re-establish the saturated condition of the solution If sufficient acid is added, all of the precipitate can be made to dissolve.

50. The Effect of Ammonium Ion upon the Precipitation of Magnesium Hydroxide

The effect of ammonium chloride upon the precipitation of a slightly soluble hydroxide, such as magnesium hydroxide, is explained by Figure 205. The addition of a large excess of ammonium ions reduces the available concentration of hydroxyl ions, because the two ions react to form ammonia and water When this happens, the solubility product of magnesium hydroxide cannot be

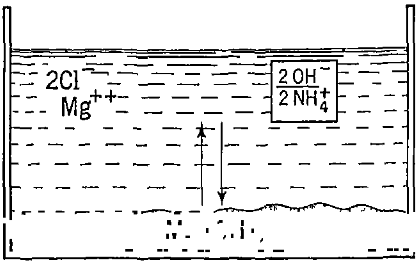


Figure 205 The Solubility of Magnesium Hydroxide in a Solution Containing Ammonium Chloride

exceeded as greatly as it might be in a solution containing no ammonium ion

$$[Mg^{++}] \times [OH^-]^2 = K_{sp}$$

Or if a precipitate of magnesium hydroxide has already been formed, it tends to dissolve in the solution of ammonium chloride, which renders the solution unsaturated by reducing the concentration of the hydroxyl ions

51. The Effect of Hydrogen Ion upon the Precipitation of Metallic Sulfides

In qualitative analysis some of the cations (metals) are separated from others by the precipitation of their sulfides A solution containing the metallic ions is treated with hydrogen sulfide Although this acid is very slightly ionized, its saturated solution contains a sufficient concentration of sulfide ions to cause the solubility products of the sulfides of many of the metals to be exceeded (see Appendix) If an acid, such as HCl, is added the concentration of the sulfide ion is reduced

$$H^+ + S^= \rightleftarrows HS^- + H^+ \rightleftarrows H_2S$$

If the concentration of the hydrogen ion is increased, the concentration of the sulfide ion will be reduced a corresponding amount in order that the equilibrium condition may be maintained If the concentration of the sulfide ion is reduced to just the right amount, it will be possible to exceed the solubility products of the least soluble sulfides (HgS, CuS, As_2S_3, PbS, Sb_2S_3, Bi_2S_3, and SnS) without exceeding the solubility products of the more soluble sulfides (FeS, ZnS, MnS, CoS, and NiS) We assume, of course, that the concentrations of the cations are approximately equal In this manner it is possible to precipitate mercuric and cupric sulfides, for example, without precipitating zinc and manganese sulfides at the same time After the removal of the first sulfides by filtration, the others may be precipitated from the filtrate by making this solution alkaline by adding ammonium hydroxide and again treating with hydrogen sulfide The addition of hydroxyl ions reduces the concentration of the hydrogen ion and thus, indirectly, increases the concentration of the sulfide ion It becomes possible, therefore, to exceed the larger solubility products of the more soluble sulfides, and these will then precipitate

Review Exercises

1 From the data concerning the percentages of ionization of different acids (page 437), calculate the concentration of H^+ in 0 1 M solutions of HCl, HAc, and HCN Assuming that only the first stage of ionization occurs, make a similar calculation for H_2S, H_2CO_3, and H_3PO_4, if the concentrations are 0 1 M

2 From the data obtained in (1) and from page 437, calculate the ionization constants for the reactions

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$
$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$
$$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$$

Assume 0 1 M solutions in each case

3 Assuming that a solution of acetic acid contains molecules of the acid in equilibrium with the ions, H^+ and Ac^-, explain what will happen if you add (1) NaOH (solid), (2) NaAc (solid), (3) water, (4) HCl, (5) NaCl (solid)

4 If you have a solution of ammonium hydroxide in which the molecules of ammonia and water are in equilibrium with the ions, what would happen if you added (1) HCl, (2) NH_4Cl (solid), (3) NaOH (solid), (4) water, (5) NaAc (solid), (6) NaCl (solid)?

5. What is the concentration of OH^- ion in a 0.1 N solution of ammonium hydroxide? What is the concentration of H^+ ion in the

same solution? What is the pH of the same solution?

6 Which of the following substances will give an acid reaction, and which will give an alkaline reaction when dissolved in water? Na_2S, KAc, $CaCl_2$, $(NH_4)_2SO_4$, K_2CO_3

7 In view of the fact that oxalic acid ($H_2C_2O_4$) is a relatively weaker acid than HCl, explain why calcium oxalate will dissolve in a solution to which HCl is added

8 Explain the advantage of using different indicators in titrating solutions of different acids and bases

9 Suggest one reason why barium sulfate ($BaSO_4$) does not dissolve in a solution to which HCl has been added, while barium carbonate ($BaCO_3$) does

10 Explain why magnesium hydroxide is not precipitated as completely in the presence of NH_4Cl as in its absence

11 What is incorrect in the following statement? Phosphoric acid is a stronger acid than sulfuric, because it contains three replaceable atoms of hydrogen per molecule while sulfuric has but two

12 Silver nitrate was added in excess to 100 ml of a solution of HCl The precipitated AgCl was filtered, dried, and weighed The precipitate weighed 2 6 g How much HCl was present in one liter of the original solution? What was the normality of the solution?

13 15 ml of a solution of H_2SO_4 is completely neutralized by 32 ml of a solution of 0 5 N NaOH What is the concentration of the solution of the acid in terms of (1) its normality and (2) the number of gram-molecular weights per liter?

14 Define solubility product What factors determine the size of the solubility product of a substance?

15 What factor or condition determines the quantity of a substance that will precipitate from a solution in which the ions of the substance are brought together?

16 Calculate the solubility products of $BaCrO_4$ and $Pb(OH)_2$ if their solubilities (at 18°) are 0 000015 and 0 0004 gram-molecular weight per liter, respectively Assume that the solutes are completely ionized

17 Using the solubility product principle, show why less lead hydroxide is precipitated in the presence of (1) NH_4Cl and (2) HCl.

18 How does the concentration of the sodium chloride solution added to a solution of silver nitrate in precipitating AgCl affect the quantity of precipitate? Explain in terms of the solubility product principle

19 What indicator could be used to distinguish between 0 1 N NaOH and 0 00001 N HCl, pure water and 0 01 N NH_4OH, and 0 00001 N NaOH and 0 001 N NaOH?

20 Would it be practical to use NaCl as a buffer against an acid solution? Explain

21 Why is a solution of NaCl practically neutral while a solution of NH_4Cl is acid?

22 Give in detail the method which you would use to determine the approximate pH of a solution of NH_4Cl

23 The pH of a solution of an acid is 5 What is the concentration of H^+ in this solution? What is the concentration of OH^-?

24 Correct the following statements if they are false

(a) 10 ml of 1 N H_3PO_4 solution will neutralize one and one-half times as much NaOH as 10 ml of 1 N H_2SO_4

(b) H_3PO_4 is a stronger acid than HCl, because the same weight of sodium hydroxide can neutralize only one third as many milliliters of a 1 M solution of H_3PO_4 as it does of 1 M HCl

(c) Although phosphoric acid contains three ionizable hydrogen atoms per molecule, while sulfuric acid has but two, sulfuric acid is the stronger acid, because it has a higher apparent degree of ionization

25 Which substances act as acids in each of the following (forward) reactions? Which substances act as bases in the reverse reactions?

(a) $H_3O^+ + S^= \rightleftharpoons HS^- + H_2O$
(b) $H_2O + CO_3^= \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$
(c) $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$
(d) $HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CO_3^= + H_2O$

26 What is the approximate pH of a solution that gives a blue color with brom-phenol blue, violet with sodium alizarin sulfonate, blue with brom-thymol blue, and yellow with thymol blue?

27 If 20 ml of a solution of an acid is titrated against 1 N sodium hydroxide, and if 15 ml

of the solution of the base is required, what is the normality of the acid?

28 What is the concentration of Ag^+ ion in a saturated solution of silver chloride, at 18°, if the concentration of chloride ion is 0 01 gram-ion per liter? How could such a solution be prepared?

29 Why does cupric sulfide, CuS, precipitate from a solution containing Zn^{++}, Cu^{++}, $S^{=}$, and H^+ ions, while zinc sulfide, ZnS, does not, although the concentrations of Zn^{++} and Cu^{++} are the same?

30 A colorless solution of acetic acid containing phenolphthalein turns pink as sodium carbonate is added What does the change in color indicate? How was the condition causing this change produced?

31 Why does the pH of blood remain almost constant?

32 Why are there fewer sulfide ions per liter in a solution of H_2S when HCl is also present than in a solution of H_2S when no HCl is present?

33 Indicate whether the following statements are true or false

(*a*) The pH of a colorless solution containing phenolphthalein is greater than 7

(*b*) The pH of a 0 1 N HCl solution is approximately 1

(*c*) The pH of any solution containing an acid is greater than 7

(*d*) The pH of a solution of sodium acetate is greater than 7

(*e*) The pH of a solution of ammonium chloride is less than 7

(*f*) As an acid is added to a solution of sodium hydroxide, the color of any indicator in the solution changes when equivalent quantities of acid and base have been mixed

References for Further Reading

Engelder, C J , *Elementary Qualitative Analysis*, pages 30–66 New York John Wiley and Sons, 1933

Hammett, L P , *Solutions of Electrolytes*

Hogness, T R , and W C Johnson, *Qualitative Chemical Analysis and Chemical Equilibrium*

Schlesinger, H I , *General Chemistry*, chaps XIII–XV New York Longmans, Green and Company, 1937

Acids and Bases *J Chem Ed* , **7**, 782 (1930), **12**, 109 (1935)

Dissociation of Electrolytes *J Chem Ed* , **9**, 841, 1010, 1227 (1932)

Modern Theories of Solutions *J Chem Ed* , **10**, 677 (1933), **17**, 124, 128, 131, 132 (1940), **18**, 206 (1941), **20**, 250 (1943)

pH and H^+ Ion Concentration *J Chem Ed* , **5**, 1647 (1928), **6**, 36, 1659 (1929), **9**, 1010 (1932)

30

NITROGEN AND AMMONIA

Considerable doubt exists as to the nature of nitrogen. Though ranked among the simple non-metallic bodies, some circumstances have led to the suspicion that it is compound, and this opinion is warmly advocated by Sir H. Davy and Berzelius.

CHEMISTRY TEXT OF 1828

NITROGEN

1 Introduction

In 1772, Rutherford burned different substances, such as phosphorus and carbon, in vessels filled with air, and noticed that after combustion had occurred the air was different in several respects from ordinary air. It no longer supported combustion, and for this reason, Rutherford regarded it as air saturated with phlogiston. He also showed that the air in a small space that was occupied for some time by animals underwent a similar change. To study this air, he bubbled a sample of it through a solution containing an alkali, such as sodium hydroxide, and found that a portion — now called carbon dioxide — was absorbed. The final residue did not support life or combustion and, in general, was inactive as compared with ordinary air. Scheele later showed that the inactive gas produced by Rutherford was always present in air, and Lavoisier, who first recognized it as an element, gave it the name *azote*. Later, Chaptal suggested the name nitrogen for the element, because it was found to be a constituent of *niter*, a substance now known as potassium nitrate.

2 Sources of the World's Nitrogen Supply

Most of the world's nitrogen supply exists in the form of the free element. The atmosphere consists of almost 80 per cent of nitrogen by volume, or about 75 per cent by weight, and the total quantity of it above every square mile of the earth's surface is about 20,000,000 tons. It is from this source that a large part of the nitrogen required to meet the world's needs is now obtained. The conversion of this nitrogen into useful compounds, such as ammonia, is sometimes referred to as the *fixation of nitrogen*. From the ammonia thus obtained, nitric acid, fertilizers, and other important products are manufactured. Nitric acid, in turn, is used to make many more. A considerable amount of ammonia is also obtained by the destructive distillation of coal, and, until fairly recent times, most of the nitric acid made in this country and elsewhere was manufactured by a process using sodium nitrate and sulfuric acid. The sodium nitrate required for this process was obtained from South America.

In the decay of organic material proteins are gradually changed into ammonia, nitrites, and nitrates by certain reactions that are influenced by the action of bacteria of several different kinds. Some of the ammonia escapes into the air. Some free nitrogen is also released during the decomposition of proteins; this also escapes and becomes a part of the vast store of nitrogen in the air. The nitrates resulting from the decay of nitrogenous material may accumulate, producing deposits of great value. Nitrates are very soluble and, therefore, such deposits

can form only under conditions where there is insufficient water to dissolve them and carry them away

An extensive deposit of sodium nitrate occurs in a desert region in the mountains along the Pacific coast of South America Most of the deposit is in Chile The beds vary in thickness from 8 inches to 14 feet and are found on the surface in a strip about 200 miles long and 2 miles wide The origin of this deposit is not definitely known Some theories attribute its formation to the oxidation of the excreta and remains of bird life or other organic materials According to other theories, the sodium nitrate has been slowly leached from soil and rocks, and the solution has evaporated, leaving a residue of the salt The material taken from the deposit is called *caliche* This is leached with water, and a product that is richer in sodium nitrate than the crude material is obtained This is called *Chile saltpeter* Its production is controlled by the Chilean government, and a tax placed on its exportation is a most valuable source of income to that government Somewhat similar nitrate deposits are found in caves in the central states of our own country The saltpeter (KNO_3) of Mammoth Cave has been used in the manufacture of black gunpowder Some caves in the limestone region of Indiana contain similar deposits At least one of these is known as Saltpeter Cave Cave-deposits of nitrate are the results of the decomposition of the remains and refuse of bats and other animals that inhabit these passages The early supply of saltpeter came from India, where manure was allowed to decompose after mixing it with wood ashes The latter supplied potassium carbonate, which reacted with the decomposition products of the manure to form potassium nitrate This salt was separated from the valueless material by leaching the mass with water. The saltpeter was then allowed to crystallize from the solution. The product was used in the manufacture of black gunpowder

Chile saltpeter finds widespread use as a constituent of fertilizers, in which it provides the necessary nitrogen content It is also used in the manufacture of nitric acid Various processes for producing nitric acid and other nitrogen compounds from the nitrogen in the air have made most countries more or less independent of the South American supply of sodium nitrate, although the deposit is still a very valuable natural resource

3 The General Importance of Nitrogen

Aside from its use in the manufacture of ammonia, nitric acid, and other compounds, the nitrogen of the air is of extreme importance and value to man and to all other forms of life For example, it dilutes the oxygen, and therefore retards oxidation. Life, certainly, would be much different from what it is if the atmosphere were composed of pure oxygen, for one thing, it would probably be of much shorter duration Not only would life be different, but the world would be a different place in which to live The combustion of fuel in stoves and furnaces would be difficult to control, the corrosion of iron and steel would proceed so rapidly that their use would be impractical, and decay would also be greatly accelerated

The nitrogen of the air indirectly supplies plants with one of their essentials, usually the element is obtained by plants in the form of compounds present in the soil, but the air is the indirect source Over a long period of time, at least small quantities of these compounds are added to the soil as a result of reactions between nitrogen and oxygen, which combine under the influence of electrical discharges — lightning flashes — during thunderstorms Certain plants can use the element more or less directly through the help of bacteria that inhabit nodules on their roots and convert free nitrogen into compounds that the plants require From the compounds — compounds such as nitrates — thus made available to them, plants synthesize complex substances called *proteins*, which contain oxygen, carbon, hydrogen, and sometimes other elements in addition to nitrogen The proteins made by plants may then serve as a part of the food supply of animals, which converts them into other proteins that are used in building up tissues or in other functions of their bodies Familiar proteins include egg albumen, casein

(curds) of milk, and the gluten of wheat flour The proteins of our diet are obtained from such foods as meats, eggs, milk, cheese, some vegetables, nuts, and cereals Nitrogen is eliminated from the bodies of animals in the form of urea, $(NH_2)_2CO$, and other nitrogenous decomposition products found in urine The element is necessary to the life of every plant and animal, it is required to build the protoplasm of every cell in their bodies The proper functioning of the organs of our bodies is often a question of the proper metabolism of nitrogenous compounds The human body contains about three pounds of nitrogen for one hundred pounds of weight

Many of our manufacturing industries also depend to a very significant extent upon uses of the compounds of nitrogen The most important of these compounds is nitric acid, which is used in manufacturing fertilizers, explosives, dyes, drugs, and many other materials

4 Production of Nitrogen for Commercial Uses

For commercial uses nitrogen is obtained from the air There is no natural compound that serves as an economical source of the element, because the principal problem of the nitrogen industry is *to make nitrogen compounds* Hence, the production of the free element by decomposing a compound already made would be contrary to the primary purpose of the industry

Nitrogen is produced by the fractional distillation (page 195) of liquid air (page 66) It is easily separated by this method from all other components of the air except argon and other inert gases that do not interfere in the use of nitrogen for most purposes

5. Production of Nitrogen in the Laboratory

(1) Laboratory samples of nitrogen can be prepared by burning phosphorus, copper, hydrogen, carbon, or other combustible substances in air, thus removing the oxygen; the nitrogen obtained in this manner always contains other substances, but a fairly satisfactory product can be obtained if the products of combustion are not volatile, as cupric oxide, or if they are gases that dissolve readily in water The method shown in Figure 206 can be used when phosphorus is employed to remove the oxygen When the phosphorus burns, the bottle is filled with a white smoke consisting of particles of phosphorus pentoxide, which soon dissolve in the water to form phosphoric acid, leaving a gaseous residue that is largely nitrogen An experiment designed to remove oxygen from air by means of copper is shown in Figure 8, page 29. In this reaction the product, cupric oxide, is non-volatile and remains in the tube Since only oxygen is removed, samples of nitrogen produced by any of these methods are never pure, they contain carbon dioxide, water vapor, and the inert gases The carbon dioxide can be removed by passing the gas through a solution of sodium hydroxide, the water vapor can be condensed by cooling, but the removal of the inert gases is a difficult process that involves liquefaction, followed by distillation of the liquid to separate the elements that are present

(2) Small samples of *pure* nitrogen are most readily prepared by heating ammonium nitrite (NH_4NO_2)

$$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O$$

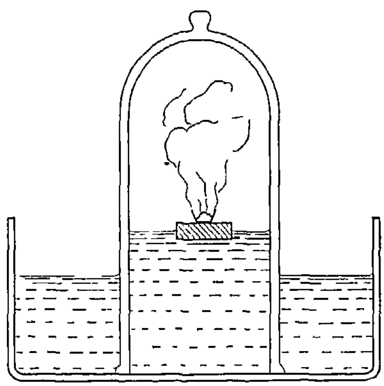


Figure 206. The Removal of Oxygen from a Sample of Air by the Combustion of Phosphorus

The water is easily condensed, leaving a very pure sample of nitrogen. Since ammonium nitrite is very unstable, some danger is involved in heating the pure, dry substance. In order to avoid this danger, the substance is usually prepared in solution from a mixture of sodium nitrite ($NaNO_2$) and ammonium chloride (NH_4Cl). When the mixture is heated slightly, the ammonium and nitrite ions react to form nitrogen and water:

$$NH_4^+ + NO_2^- \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O$$

Heating must be carried out slowly, by immersing a vessel containing the mixture in another vessel filled with warm water, in order to prevent the reaction from becoming too rapid.

(3) Nitrogen can also be produced in small amounts by other reactions which involve the oxidation of nitrogen in compounds like ammonia, or the reduction of the nitrogen in compounds, such as the nitrates. Free nitrogen is formed, for example, when ammonia is passed over hot cupric oxide:

$$3\,CuO + 2\,NH_3 \longrightarrow 3\,H_2O + 3\,Cu + N_2.$$

This reaction utilizes the oxidizing action of cupric oxide. Nitrogen is oxidized and copper is reduced.

Nitrogen can also be produced from ammonium nitrate (NH_4NO_3), by the action of a vigorous reducing agent, such as phosphorus:

$$5\,NH_4NO_3 + 2\,P \longrightarrow 2\,H_3PO_4 + 7\,H_2O + 5\,N_2$$

PRACTICE IN BALANCING EQUATIONS INVOLVING CHANGES IN VALENCE

Some of the reactions that we have just used in describing methods for the production of nitrogen are not very easily written as equations, unless we understand and use the method first described on page 356 for writing such equations. We shall show how three of these equations are balanced, in order that we may review the method and get further practice in using it.

(a) *The Reaction of Phosphorus with Ammonium Nitrate.* Skeleton equation:

$$NH_4NO_3 + P \longrightarrow H_3PO_4 + H_2O + N_2$$

Each phosphorus atom changes in valence number from 0, for the free element, to 5, in phosphoric acid. Each nitrogen atom in the *ammonium* ion changes its valence number from -3, in NH_4^+, to 0, in N_2. Each nitrogen atom in the nitrate ion changes from 5 to 0. For the two nitrogen atoms in the formula NH_4NO_3, therefore, the total net change in valence number for nitrogen is -2. In the balanced equation the changes in the valence numbers of the two elements must be the same, and we must use a sufficient number of phosphorus atoms and nitrogen atoms (in ammonium nitrate) to make this condition possible. The total change in the valence number of each element must, if it is to be the same for each, be the smallest common multiple of 2 and 5, which is 10. Now to get a total valence number change of 10 for phosphorus, we need two atoms, to do the same for nitrogen, we must use the formula, NH_4NO_3, five times in the equation. We now know what we need to balance the left-hand side of the equation. The right-hand side is easy. Two atoms of phosphorus can form two molecules of H_3PO_4, each of which contains one atom of phosphorus. Five nitrogen atoms in the five ammonium ions plus the five in the nitrate ions, or ten in all, will form five molecules of N_2. There are also fourteen atoms of hydrogen on the left-hand side and seven atoms of oxygen that are not used in forming H_3PO_4, these will form seven molecules of water. The complete equation, therefore, is

$$5\,NH_4NO_3 + 2\,P \longrightarrow 2\,H_3PO_4 + 7\,H_2O + 5\,N_2$$

(b) *The Reaction of Cupric Oxide and Ammonia.* To balance this equation, we note that each copper atom changes in valence number from 2 to 0, each nitrogen atom changes from -3 to 0.

$$CuO + NH_3 \longrightarrow Cu + N_2 + H_2O$$

The smallest common multiple of 2 and 3 is 6, which must be the total change in the valence number of each element in the balanced equation. To get this we must use 3 atoms of copper and 2 of nitrogen, or 3 CuO and 2 NH_3. The six atoms of hydrogen in 2 NH_3 show that three molecules of water are formed and, of course,

three atoms of copper and one molecule of nitrogen are set free

$$3\,CuO + 2\,NH_3 \longrightarrow 3\,Cu + N_2 + 3\,H_2O$$

(c) *The Decomposition of Ammonium Nitrite*

$$NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + H_2O.$$

Each nitrogen atom is set free in the decomposition of this compound The nitrogen atom of the ammonium ion changes its valence number from −3 to 0, the one in the nitrite ion, from 3 to 0 Hence, the change in the valence of one kind of nitrogen (in NH_4^+) is exactly balanced by the change of the other (in NO_2^-)

PROPERTIES OF NITROGEN

6. Physical Properties

Nitrogen is a colorless, odorless, and tasteless gas under ordinary conditions Its boiling point under a pressure of 760 mm is −195 8°, and its freezing point is −209 9° Its critical temperature is −147° It is slightly less dense than air, which contains the heavier molecules of oxygen as well as those of nitrogen, under standard conditions, one liter weighs 1 2506 g Nitrogen dissolves only slightly in water, under standard conditions, 100 ml of water dissolves about 2 3 ml of it

7. Chemical Properties

The nitrogen atom contains five valence electrons, which are located in the second level The molecule consists of two atoms united by one or more pairs of shared electrons The following structures seem the most probable

$$N\ \dot{N} \quad \text{or} \quad N\cdot\ \cdot N:$$

The molecule is very stable, 172,000 calories being required to decompose a gram-molecular weight. This large quantity of energy accounts for the slight activity of the element, which shows very little tendency to form compounds with any other elements under ordinary conditions It combines with many of the metals at elevated temperatures When magnesium is burned in air, some of the metal forms the *nitride*, Mg_3N_2 Other nitrides of metals are Ca_3N_2, Li_3N, and AlN The nitride of hydrogen is called ammonia and has the formula, NH_3 At high temperatures, nitrogen combines with oxygen to form nitric oxide (NO) More active nitrogen is produced by subjecting the element to a high-voltage electrical discharge This form of nitrogen probably consists of "excited" or activated atoms produced by the displacement of at least one valence electron to a level beyond the second (Figure 207) This form of nitrogen contains more chemical energy than ordinary nitrogen, and the displaced electron is more easily engaged in reactions, as, for example, in forming a pair with an electron from another atom This active form of nitrogen combines readily with many elements, including sulfur and phosphorus, with which molecular nitrogen does not react

Most nitrogen compounds are not produced directly from the element Instead they are made from ammonia, nitric acid, or one of the oxides In ammonia and in the nitrides of the metals, the element has a valence number of −3, which is explained by the five electrons in the atom's valence group or level This group requires only three more electrons to make the eight needed for a stable structure, and hence the valence of the element in compounds such as ammonia, HN_3, in which it completes the group of eight electrons by sharing three pairs of electrons with atoms of hydrogen or of some other element, is −3 The positive valence number of nitrogen may be 1, 2, 3, 4, or 5, as for example in the five oxides N_2O, NO,

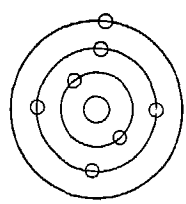


Figure 207. The Excited, or Active, Atom of Nitrogen

N_2O_3, NO_2, and N_2O_5 Nitrogen trioxide and nitrogen pentoxide are the anhydrides of nitrous, HNO_2, and nitric, HNO_3, acids, in which the valence numbers of nitrogen are 3 and 5, respectively These acids and their salts — the nitrites and the nitrates — are among the most important inorganic compounds of the element In the nitrite and nitrate ions, NO_2^- and NO_3^-, and in the oxides as well, atoms of nitrogen form covalent bonds with oxygen

8. Uses of Nitrogen and Its Compounds

The high degree of stability possessed by molecular nitrogen results in a tendency of many compounds of the element to decompose, liberating the free element Many of these break up following percussion and are therefore used as explosives Their use for such purposes depends upon the expansion that accompanies the decomposition The compounds are usually solids The products of the explosion are gases, which often include free nitrogen The change from the solid to the gaseous state, together with the expansion of the gas that accompanies the liberation of heat and rise in temperature as the compound decomposes, results in a tremendous increase in volume If this occurs rapidly enough, other substances — air, etc — are forced out of the way with "explosive violence" One of the simplest explosive compounds of nitrogen consists of nitrogen tri-iodide combined with ammonia, $NI_3 \cdot NH_3$ This substance may be exploded by a slight jar It is too sensitive to percussion to be of any practical value as an explosive Important explosives are made by the action of nitric acid upon glycerine, toluene, cellulose, phenol, and the like

Nitric acid is also used in enormous quantities to produce fertilizers, drugs, dyes, photographic films, and lacquers Ammonia, in addition to its use in limited quantities in the household and in the chemical laboratory, is used in the manufacture of fertilizers. Much of it is also converted into nitric acid. The most important use of free nitrogen, therefore, is in the synthesis of these two important chemicals — ammonia and nitric acid

In 1898, Sir William Crookes called attention to the fact that the world's natural resources of combined nitrogen would be exhausted within a relatively short period of time, and that methods of "fixing" the nitrogen in the air must be discovered Due to the very slight chemical activity of free nitrogen the tremendous supply in the air is without value until compounds are made from it At the beginning of World War II, the plants that had been constructed for the fixation of this nitrogen in the atmosphere had a total producing capacity of about 4,000,000 tons of nitrogen annually, and the actual production was probably about one half of that quantity In addition, coal is still used to supply large amounts of ammonia, and Chile saltpeter supplies combined nitrogen for use in fertilizers and in making nitric acid, although industry is coming to depend less and less upon these sources and more and more upon the production of nitrogen compounds from the nitrogen of the air

Free nitrogen is used in one of the processes for hardening steel It is frequently used to replace air when an inert, non-oxidizing and non-reducing atmosphere is desirable Electric lamps are generally filled with nitrogen or a mixture of nitrogen and argon Mercury thermometers (especially those which are prepared for use at high temperatures) may contain nitrogen in the capillary space above the mercury. The introduction of nitrogen decreases the tendency of the metal to evaporate into this space and reduces the error in temperature reading that arises from this source

A few compounds, besides ammonia, are made directly from the free element, one of the most important of these is calcium cyanamide, $CaCN_2$, which is used as a fertilizer and also in the production of ammonia

9. Nitrogen in the Soil

The rocks and soils of the earth's surface contain naturally very little combined nitrogen. Compounds of this element are, how-

ever, essential nutritive materials that plants must acquire from the soil The mixtures sold and used as fertilizers for the enrichment of the soil contain compounds of one or more of the three elements, nitrogen, potassium, and phosphorus, and sometimes smaller amounts of compounds of other elements as well The nitrogen in these mixtures is usually in the form of nitrates or ammonium salts KNO_3, $NaNO_3$, $Ca(NO_3)_2$, NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, and $(NH_4)_3PO_4$ The manufacture of these compounds requires, in normal times, a large percentage of the world's production of ammonia and nitric acid

In addition to the nitrogen added to the soil through the use of "chemical" fertilizers, there are various other agencies which contribute to the soil's fertility with respect to nitrogen, and there are other means by which the farmer can restore the nitrogen that is withdrawn by the removal of crops such as corn and wheat Some nitrogen and oxygen combine under the influence of the electrical discharges that play across the sky during a thunderstorm The compounds produced in this manner dissolve in the rain and eventually find their way into the soil, where they add at least something to the fertility over a long period of time There is another natural method of nitrogen fixation, however, which is of much greater importance than lightning Certain plants, called the *legumes*, have on their roots small nodules in which there are certain bacteria that have the unusual power of converting free nitrogen into compounds that plants can use These bacteria probably first form proteins which are later changed into nitrates The exact manner in which bacteria produce these compounds of nitrogen is unknown With the aid of these bacteria the legumes are able to feed upon the nitrogen of the air In addition to supplying their own needs, they "fix" more nitrogen, which remains in the soil to serve as food for other plants The leguminous plants include alfalfa, clover, beans, and peas The wise farmer practices a system of crop rotation, in which each part of his cultivated land is planted in some leguminous crop at least once in four years If the legume is "turned under," the soil is greatly enriched by the addition of all the nitrogen which the plants (and their coexisting bacteria) have been able to assimilate from the air Crops turned beneath the soil in this manner are called "green" manures

Some nitrogen finds its way back into the soil from the stubble of grain, from weeds, and from other plants that are allowed to decompose when they die The farmer aids this process by adding various manures to the soil These consist of nitrogenous organic materials, which in the process of decay are converted into ammonia, then into nitrites, and finally into nitrates Bacterial action is important in all of these changes

10 The Natural Nitrogen Cycle

Nitrogen appears to belong naturally only in the atmosphere of the earth However, a relatively small amount of it is always found in the combined state on the earth's surface and in the soil This small quantity of fixed nitrogen is not permanent but is ever undergoing changes which, taken together, make a cycle Some nitrogen from the air is converted into compounds either by electrical discharges or by the action of the nitrifying bacteria that live upon the roots of leguminous plants This nitrogen is then used by plants in synthesizing various complex substances which compose their own structures or which are stored in seeds, fruits, roots, blades, branches, or leaves The product of the plant's assimilation of nitrogen is a protein of one kind or another These proteins serve in part as foods for animals, which convert them during metabolism into other proteins, often of a higher order or more complex structure Eventually many of them are converted into other substances and eliminated as waste products of the animal body Other plant proteins,

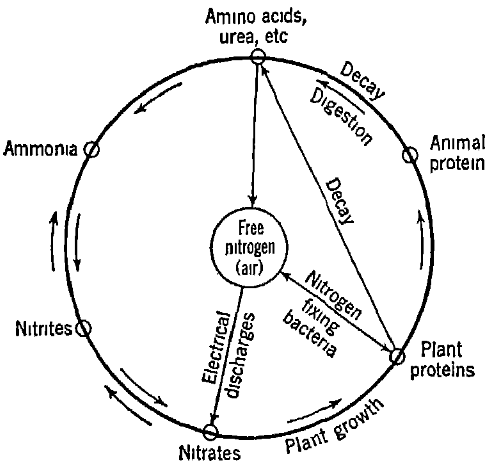


Figure 208 The Nitrogen Cycle

and animal proteins as well, finally undergo chemical changes involving decomposition and decay Some may be destroyed by combustion In these changes some of the nitrogen may escape into the free state, while the remainder is converted into ammonia, nitrites, and nitrates, in which forms a large part of the nitrogen may be returned to the soil This cycle (Figure 208) is of extremely great importance to life on the earth In all of these changes, soil bacteria are active agents Certain bacteria convert nitrates into nitrites, free nitrogen, and ammonia, others act in the opposite direction to produce, first, nitrites, and then nitrates

AMMONIA

11. Introduction, History

At one time, ammonia was prepared by heating the horns and hoofs of animals in the absence of air The gas produced during the decomposition of these materials, which contain proteins, was dissolved in water to form a solution called "spirits of hartshorn" For some reason the name ammonia later came into general use This name is probably derived from that of the Egyptian deity, Jupiter Ammon, near whose temple there was obtained, in early historical times, a mixture of salt and sodium carbonate This mixture was given the name of *sal ammoniacum* Much later this name was applied to the salt, ammonium chloride, which is still called *sal ammoniac* Pure ammonia was probably prepared for the first time about 1774, by Priestley, who heated sal ammoniac with slaked lime and collected the gas by displacing mercury Similar experiments had been performed before, but these had attempted to collect the gas by displacing water and had resulted in failure because ammonia is very soluble in water The name *ammonia* was given to the gas by Bergman (1782), and Berthollet (1785) determined the composition of the compound

Throughout the following discussion careful distinction should be made between the term ammonia (NH_3) and the term *ammonium,* which refers to the NH_4^+ ion and which is present in solutions of ammonium hydroxide (NH_4OH) and the salts formed by this base (NH_4Cl, NH_4NO_3, and $(NH_4)_2SO_4$).

12 Laboratory Method of Preparation

Laboratory samples of ammonia can be prepared from solutions of ammonium hydroxide When the solution is warmed, ammonia escapes and, being lighter than air, can be collected by the upward displacement of air (Figure 209) The reaction is shown by the equation

$$NH_4^+ + OH^- \longrightarrow H_2O + NH_3 \uparrow$$

(This reaction is not shown as reversible because of the escape of ammonia) Instead

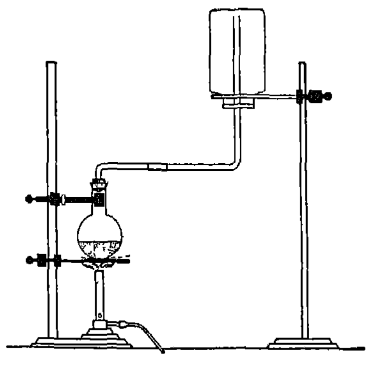


Figure 209 The Preparation of Ammonia and Its Collection by the Upward Displacement of Air

of using pure ammonium hydroxide solution, an ammonium salt may be treated with a base, such as sodium hydroxide or calcium hydroxide

$$(NH_4^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (Na^+ + Cl^-) + NH_3 + H_2O.$$

$$(2\,NH_4^+ + SO_4^=) + (Ca^{++} + 2\,OH^-) \longrightarrow CaSO_4 \downarrow + 2\,NH_3 + 2\,H_2O$$

The solid substances may be mixed to give the above reactions, if a trace of water is present, or the base may be added to a solution of the ammonium salt These methods are not used, of course, for the manufacture of ammonia in large quantities, because ammonium salts, themselves, are produced from ammonia

Ammonia is produced by the hydrolysis of magnesium nitride

$$Mg_3N_2 + 6\,H_2O \longrightarrow 3\,Mg(OH)_2 \downarrow + 2\,NH_3 \uparrow$$

Magnesium nitride is made by passing nitrogen over heated magnesium This, also, is a laboratory method

13 The Production of Ammonia from Coal

Coal contains an average nitrogen content of about one per cent During destructive distillation a portion of this nitrogen (20 to 50 per cent) is converted into ammonia, and the remainder into free nitrogen. The coal gas that contains the ammonia is washed by passing it through "scrubbers" containing water The ammonia dissolves, forming a solution of ammonium hydroxide and ammonium salts This solution is called "ammoniacal liquor" It is treated with slaked lime to convert the ammonium salts into ammonium hydroxide, and the mixture is then heated with steam to drive off the ammonia The ammonia, now in a more nearly pure state, is dissolved in water or in a solution of an acid, a large part of the ammonia produced from coal is dissolved in a solution of sulfuric acid and converted into ammonium sulfate, which is used chiefly as a fertilizer About 20 pounds of ammonium sulfate is produced from each ton of coal, the annual production in the United States is normally about 700,000 tons with at least as much more produced from synthetic ammonia

14 The Haber Synthetic Ammonia Process

Of the several processes that have been proposed for the fixation of nitrogen the synthetic ammonia, or Haber, process is the most successful It involves the direct synthesis of ammonia from nitrogen and hydrogen

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftarrows 2\,NH_3 + 22{,}000 \text{ calories}$$

During World War I, this process was operated for the first time on a large scale in Germany to supplement the production of ammonia from coal Ammonia was used to produce nitric acid, which was required for the manufacture of explosives Since sodium nitrate could not be imported from South America, the military forces of Germany could not have waged war for four years without the Haber process to supply

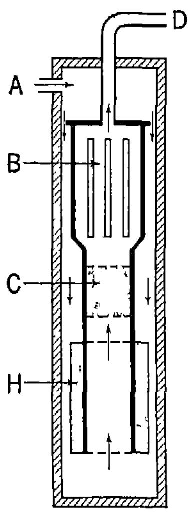


Figure 210 The Reaction Chamber of the Haber Synthetic Ammonia Process

The mixture of nitrogen and hydrogen enters at **A**, passes down around the catalytic chamber and finally over the catalyst at **C** The gaseous mixture is heated, before passing over the catalyst, in **H**, where heat is supplied by the flow of an electric current through resistance wire After the reaction in **C**, the gases flow out through the cooling chamber **B** and into absorbing towers through **D**

their needs. Before that war was ended, the same process, or modifications of it, was used in other countries, and at the outbreak of World War II it was the principal source of ammonia and, indirectly, of nitric acid in all the countries engaged in the conflict

The reaction upon which the process is based is reversible and exothermic According to Le Chatelier's principle (page 429) an increase in the temperature should favor the reverse reaction and thus reduce the percentage of nitrogen that is converted into ammonia The effect of an increase in temperature is shown in Table 26, columns 1 and 2 These data show that it *is possible* to convert a fairly high percentage of nitrogen into ammonia at 200° At that temperature, however, the speed of the reaction is so slow that it is not commercially of any value When the temperature is increased, the speed of the reaction is also increased, but the percentage of ammonia in the equilibrium mixture (Table 26, column 2) is so small, above 300°, that the reaction cannot be used economically to make ammonia The only possible solution to a problem of this kind is a catalyst that will accelerate the reaction at a temperature for which the equilibrium mixture contains a satisfactory percentage of ammonia

One other factor can also be controlled in such a way that the percentage of ammonia is increased for a given temperature This is the pressure of the gases in the reacting mixture From the equation for the reaction it is evident that one volume of nitrogen reacts with three volumes of hydrogen to form two volumes of ammonia The reaction is favored, therefore, by high pressure The effect of pressure is shown by the data in Table 26, columns 2–5

The details of the synthetic ammonia process are briefly summarized below

(1) *Pressure* Haber first used a pressure of about 200 atmospheres Carbon-free chromium steel was found to be necessary for the bombs or vessels in which the reaction was carried out, because hydrogen diffused rapidly through walls made of ordinary steels. Higher pressures have been used In some plants pressures up to 1000 atmospheres are used At 200° and 1000 atmospheres, the percentage of ammonia in the equilibrium mixture is about 98

(2) *Temperature* Even with the aid of a suitable catalyst, the speed of the reaction is too slow, unless the temperature is maintained at 400°–600°

TABLE 26

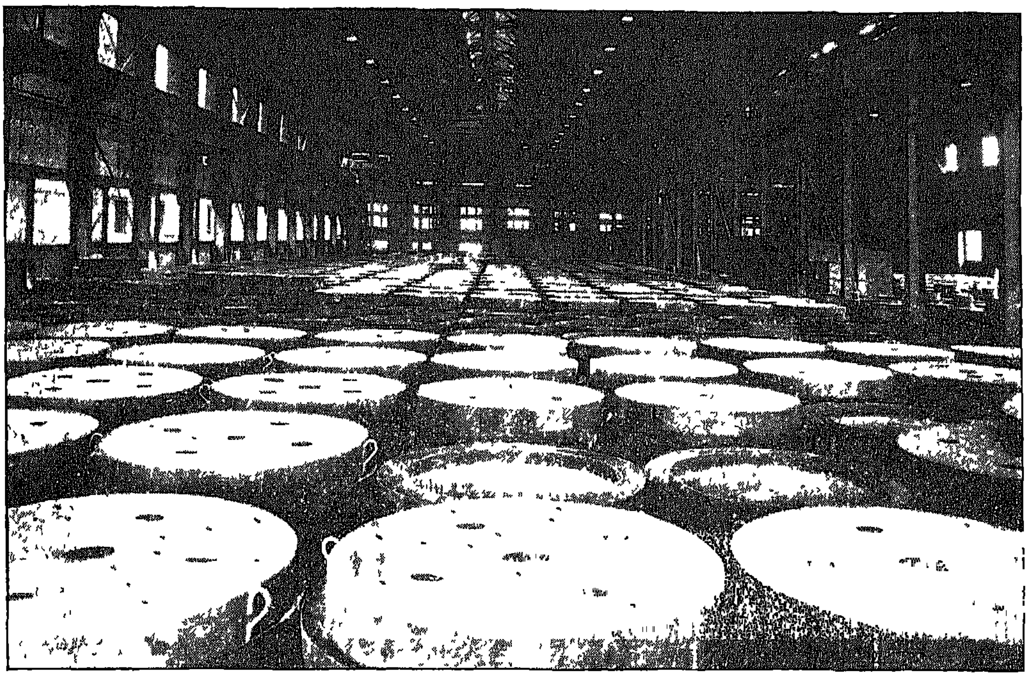
Effect of Temperature and Pressure upon the Production of Synthetic Ammonia

Temperature Degrees C	Percentage of Ammonia in the Equilibrium Mixture			
	1 atmosphere	100 atmospheres	200 atmospheres	250 atmospheres
200°	15.3		86.0	
300°	2.2			
500°	0.13	10.2	17.6	20.0
600°	0.05	4.5	8.2	9.5
700°	0.02	2.0	4.0	5.0
800°	0.01	1.1	2.2	2.8
900°		0.8	1.2	1.8
1000°	0.004	0.4	0.9	1.2

(3) *Catalysts* The industry is always seeking a catalyst which will accelerate the speed of the reaction so that it may be operated at a lower temperature, at which the percentage of ammonia in the equilibrium mixture is higher Among the catalytic substances which have been used are osmium, uranium, a mixture of iron and molybdenum, and a mixture of iron oxide and potassium aluminate (potassium oxide and aluminum oxide)

(4) *Materials* Nitrogen is obtained from liquid air, and hydrogen from water gas or from similar gases produced by the action of steam upon different hydrogen compounds of carbon Both elements can be obtained simultaneously by blowing a mixture of steam and air over hot coke, steam supplies the hydrogen and air the nitrogen, while the coke removes the oxygen of the air and reduces water, forming carbon monoxide

The carbon monoxide must be removed, this is accomplished by the method described for the preparation of hydrogen from water gas (page 111) Other sources of hydrogen (page 111) may also be used The gases used in the reaction must not contain substances that poison (page 421) the catalyst Their purification, and especially the



Courtesy of the American Cyanamide Company

Figure 211 Fixation Ovens in Which Electrically Heated Calcium Carbide and Nitrogen React to Form Calcium Cyanamide

purification of hydrogen, is sometimes the most difficult problem of the industry, since very large quantities must be made available.

(5) The essential parts of the equipment of a plant for the production of synthetic ammonia are shown in Figure 210

15. The Cyanamide Process

Ammonia can also be produced from calcium cyanamide, $CaCN_2$, which is made from coke, limestone, and free nitrogen

The steps involved in this process employ inexpensive raw materials but require large amounts of energy The process may be described and explained by the following reactions

(1) Limestone is heated with coke in an electric furnace The coke reduces the limestone and forms calcium carbide (page 311)

$$CaCO_3 + 4\ C \longrightarrow CaC_2 + 3\ CO$$

(2) Calcium carbide is heated to a temperature of about 1000° and nitrogen (obtained from liquid air) is passed over it This produces calcium cyanamide ($CaCN_2$ or CaNCN)

$$CaC_2 + N_2 \longrightarrow CaCN_2 + C$$

(3) Calcium cyanamide is then treated in autoclaves with steam under pressure

$$CaCN_2 + 3\ H_2O \longrightarrow CaCO_3 + 2\ NH_3$$

During World War I, more than half of the nitrogen converted into compounds was fixed by the cyanamide process Some thirty plants for the operation of this process were constructed, or at least construction was begun, in this country during 1917–18, the best known of these was the government's plant at Muscle Shoals, Alabama, that cost $80,000,000 and was designed to fix 40,000 tons of nitrogen annually Under normal conditions, however, the cyanamide process for making ammonia cannot compete with either the Haber process or production from coal.

In 1917, the world's production of syn-

thetic ammonia by the cyanamide process amounted to about 200,000 tons (calculated as fixed nitrogen) In the same year about 100,000 tons of nitrogen was converted into ammonia by the Haber process In 1936 the fixation of nitrogen by the latter process was more than 1,000,000 tons while the production by the cyanamide process had increased to about 270,000 tons.

The cyanamide, itself, may be used as a fertilizer, because it slowly reacts with water to produce ammonia which, in the soil, is eventually changed, at least in part, into nitrate When so used, it is sometimes called "lime nitrogen" It is also used in the manufacture of certain compounds of nitrogen, such as the cyanides Although not a direct competitor in the production of ammonia, the cyanamide process is used to fix about 12 to 15 per cent of all the nitrogen that is converted each year into useful compounds The post-war producing capacity of the United States is estimated as 100,000 tons per annum

16. Physical Properties of Ammonia

Ammonia is a colorless gas It is readily detected by its sharp, irritating, and suffocating odor If pure ammonia is breathed, it is very poisonous in its effects and may cause death in a few minutes, but when greatly diluted with air, it appears to have no serious effects Its density is a little more than half that of air, under standard conditions, one liter weighs 0 771 g It can be collected, therefore, by the upward displacement of air It cannot be collected over water because it is very soluble, one volume of water at 20° dissolves about 700 volumes of ammonia under one atmosphere of pressure Its critical temperature is 132 4°, and its critical pressure is 111 5 atmospheres, therefore, it is easily liquefied The liquid boils at −33 4° and freezes at −77 7° Its heat of vaporization — 327 calories per gram — is greater than that of any liquid except water This, together with the ease with which it can be liquefied, makes ammonia a suitable substance to use in refrigerators and in the manufacture of ice The concentrated aqueous solution (aqua ammonia) contains about 28 per cent of ammonia at ordinary temperatures and weighs about 0 9 g per cc. Liquid ammonia resembles water to some extent in its action as a solvent, it has a high dielectric constant and serves, therefore, as a good ionizing medium for electrolytes

17. Chemical Properties of Ammonia

In some of its chemical properties ammonia also resembles water, but the two compounds differ greatly in certain other respects. Ammonia, for example, burns readily in pure oxygen and reduces the oxides of some of the metals Its chemical behavior is best described by specific reactions

(1) Ammonia reacts with the water in which it dissolves to form small concentrations of ammonium and hydroxyl ions In this reaction ammonia acts as a base and water as an acid

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

The solution is referred to, usually, as a solution of the weak base, ammonium hydroxide (page 438) The reaction is reversible, and if the solution is heated, ammonia escapes, and the reaction to the left eventually is completed If an acid is added to the solution, the hydroxyl ions are converted into molecules of water, this causes the equilibrium to shift toward the right, and a solution containing the ions of an ammonium salt of the acid is produced

$$NH_3+H_2O \rightleftharpoons (NH_4^+ + OH^-) + (H^+ + Cl^-) \longrightarrow (NH_4^+ + Cl^-) + H_2O$$

When ammonia and hydrogen chloride are mixed as gases, ammonium chloride is produced in the form of a white cloud, which can serve as an effective smoke screen It is very likely that in an aqueous solution of ammonia some ammonium and hydroxyl ions combine by means of hydrogen bonds to form molecules of NH_4OH

(2) Ammonia burns readily in pure oxygen to form water and nitrogen In air the combustion is more difficult to initiate and maintain Mixed with about ten times its volume of air and passed over a platinum gauze heated to 600°, ammonia is oxidized to form nitric oxide and water:

$$4\ NH_3 + 5\ O_2 \longrightarrow 6\ H_2O + 4\ NO$$

This reaction is the basis of an important method of converting ammonia into nitric acid (page 482)

(3) Ammonia acts as a reducing agent and, as such, it reduces the oxides of certain metals to the free metals Its reduction of hot cupric oxide has been mentioned (page 466) as a method of producing free nitrogen

(4) The reaction of ammonia with the alkali metals, sodium and potassium, reminds us of the reaction of water with the same metals

$$2\ Na + 2\ NH_3 \longrightarrow 2\ NaNH_2 + H_2$$

The compound $NaNH_2$ is sodium amide or *sodamide*, and the $-NH_2$ group is the *amido* or *amino* radical Sodamide is a substance of considerable commercial importance

Other metals displace all the atoms of hydrogen from the molecule of ammonia and form nitrides of the metals

$$3\ Mg + 2\ NH_3 \longrightarrow Mg_3N_2 + 3\ H_2$$

(5) Ammonia also reacts with some salts in the same manner that water does when these salts hydrolyze

$$HgCl_2 + HNH_2 \longrightarrow HgNH_2Cl + HCl$$
$$HCl + NH_3 \longrightarrow NH_4Cl$$

(6) Ammonia reacts with some salts to form *ammoniates* in the same manner that water forms hydrates With calcium chloride, for example, ammonia forms $CaCl_2 \cdot 8\ NH_3$

(7) With mercury ammonia forms the amalgam, NH_4Hg, which decomposes to form hydrogen

$$2\ NH_4Hg \longrightarrow 2\ Hg + 2\ NH_3 + H_2$$

18 Complex Ions Containing Ammonia

Many metallic ions combine with ammonia to form complex ions sometimes called *ammines* These substances correspond to the hydrated ions produced by metallic ions and water, e g , $Al(H_2O)_6^{+++}$, (page 455)

They are thought to be produced when the nitrogen atom of the ammonia molecule shares its unused pair of electrons with the metallic ion (page 183)

$$Ag^+Cl^- + 2\ \begin{array}{c} H \\ N\ \ H \\ H \end{array} \longrightarrow Ag(NH_3)_2^+Cl^-$$

$$Cu^{++}SO_4^{=} + 4\ \begin{array}{c} H \\ N\ \ H \\ H \end{array} \longrightarrow Cu(NH_3)_4^{++}SO_4^{=}$$

These complex ions are only slightly dissociated ($Ag(NH_3)_2^+ \rightleftarrows Ag^+ + 2\ NH_3$) in solution Hence, the concentration of the silver ion is easily reduced to a very small value by adding ammonia to a suspension of silver chloride in water It becomes so small that the solubility product of silver chloride is not exceeded, and this substance then dissolves completely if enough ammonia is added The reaction is reversible, if an acid is added, it reacts with ammonia, the silver ion is released and, in the presence of chloride ion, reprecipitates as silver chloride

$$AgCl \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$$
$$2\ NH_4^+ + 2\ OH^- \rightleftarrows 2\ NH_3 + 2\ HOH$$
$$Ag^+ + 2\ NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+$$
$$Ag(NH_3)_2^+Cl^- + 2\ (H^+NO_3^-) \longrightarrow 2\ (NH_4^+NO_3^-) + AgCl \downarrow$$

19. Uses of Ammonia

Ammonia is used to manufacture other compounds of nitrogen Of these, nitric acid is most important, but large quantities are also converted into ammonium sulfate, ammonium nitrate, ammonium carbonate, ammonium chloride, and other ammonium salts It is also used in the liquid state in refrigeration and in the manufacture of ice (Figure 212) As "aqua ammonia" it is used as a cleansing agent and water softener

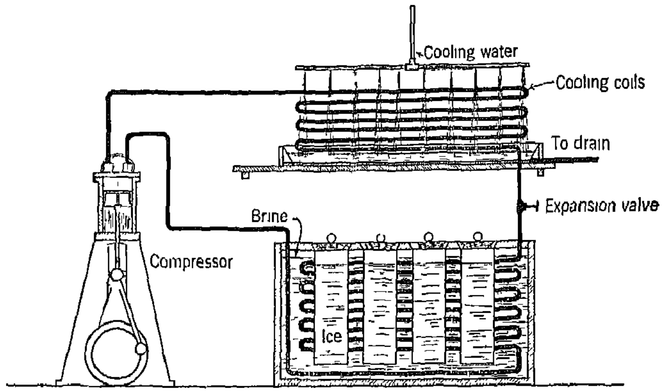


Figure 212 The Production of Ice by Means of Ammonia
The cooling that results in the formation of ice is brought about by allowing the compressed, liquefied ammonia to change into the gaseous state in the coils that surround the tanks in which the ice is formed The change to the gaseous state occurs when the liquid ammonia is allowed to evaporate after passing through the expansion valve into the coils, where the pressure is lower The gas is then returned to the compressor and there is liquefied again

The use of ammonia in the Solvay process for producing soda has already been discussed (page 382)

Liquid ammonia, if allowed to boil rapidly

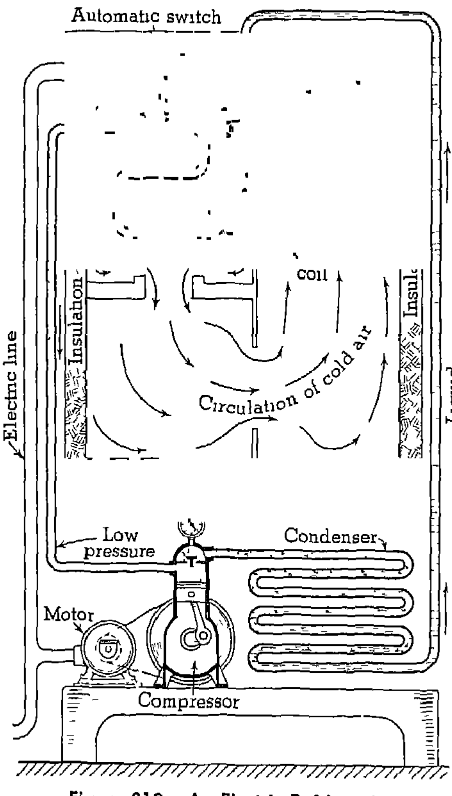


Figure 213 An Electric Refrigerator

under reduced pressure, can be used to produce temperatures as low as −50° It is used in this way in the quick-freezing process of preserving foods

Some of the other substances used in refrigerating units, especially in domestic electric refrigerators, are sulfur dioxide, methyl chloride, CH_3Cl, and dichlorodifluoromethane, CCl_2F_2

20 Ammonium Compounds

A solution of ammonia in water contains ammonium and hydroxyl ions and therefore acts as a weak base, it neutralizes acids to form ammonium salts, in which the NH_4^+ radical, or ion, acts in the same manner as a univalent metallic ion, such as Na^+ or K^+ When any ammonium salt is treated with a hydroxide, such as NaOH, KOH, or $Ca(OH)_2$, the ammonium ion of the salt reacts with the hydroxyl ion of the hydroxide to form ammonia and water Since a portion of the ammonia escapes — and all of it in time, especially if the mixture is heated — it can be detected by means of a moist strip of red litmus paper, by its odor, or by its reaction with hydrogen chloride, with which it forms a white cloud of ammonium chloride The hydrogen chloride may be produced by allowing some of it to vaporize from a drop

of concentrated hydrochloric acid that is suspended on the end of a stirring rod held in the fumes of the escaping ammonia This procedure is used as a test for ammonium compounds

Ammonium salts differ from the corresponding compounds of sodium and potassium in two respects (1) they are hydrolyzed to a greater extent, because ammonium ion reacts with the hydroxyl ion of water, while sodium and potassium ions do not, and (2) ammonium salts are decomposed easily by heat

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_3 \uparrow + HCl \uparrow$$
$$NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O \uparrow + 2\ H_2O \uparrow$$

Ammonium chloride is used in medicine, as a flux in soldering, and in manufacturing dry cells Ammonium sulfate is an important fertilizer (page 471) Ammonium nitrate is an explosive Ammonium carbonate $(NH_4)_2CO_3$, mixed with alcohol and aromatic oils, is used as "smelling salts" Ammonium carbamate, $NH_4CO_2NH_2$, is produced by a reaction between carbon dioxide and ammonia It is used as a fertilizer and in the manufacture of certain plastics

21. Other Compounds of Nitrogen and Hydrogen

Hydrazine (N_2H_4) is a colorless liquid The molecule may be regarded as having the structure $NH_2 - NH_2$ Hydrazine reacts with water to form a base

$$NH_2 - NH_2 + H_2O \longrightarrow (NH_2 - NH_3)^+\ OH^-.$$

The $(NH_2 - NH_3)^+$ ion may be regarded as a derivative of the ammonium ion in which one hydrogen atom of the NH_4 group is replaced by the NH_2 radical This base neutralizes acids to form salts Hydrazine hydrochloride, for example, is $NH_2 - NH_3Cl$

Hydrazoic or *hydronitric acid* (HN_3) contains the univalent N_3^- ion, which resembles somewhat the univalent chloride ion The acid neutralizes ammonium hydroxide to form the salt NH_4N_3 The acid and its salts are very unstable and usually decompose explosively

Hydroxylamine, NH_3O, or NH_2OH, reacts with water to form $(NH_3 - OH)^+$ and OH^- ions and forms salts, such as hydroxylamine hydrochloride, NH_4OCl, or $(NH_3 - OH)^+\ Cl^-$

H		H
N H	H N N N	H N O H
N H		
H		
Hydrazine	Hydrazoic acid	Hydroxylamine

Review Exercises

1 Why was nitrogen first regarded as "completely phlogisticated" air?

2 Why should nitrogen, which composes almost 80 per cent of the air, have remained undiscovered until about 1800?

3 How does nitrogen that is prepared from air differ from nitrogen prepared from ammonium nitrite?

4 A steel cylinder contains 100 liters of nitrogen at 20° C and under a pressure of 100 atmospheres What weight of nitrogen does the cylinder contain?

5 What is the maximum weight of nitrogen that can be obtained by passing 24 (standard) liters of ammonia over cupric oxide?

6 Describe the structures of the atom and the molecule of nitrogen

7 How is the chemical inactivity of molecular nitrogen explained? How does "active" nitrogen differ from ordinary nitrogen?

8 Describe the chemical changes involved in the decomposition and decay of plant and animal proteins

9 What are the two principal natural sources of combined nitrogen?

10 In what natural ways is the soil enriched in nitrogen content?

11 Summarize the three principal methods of producing ammonia on an industrial scale Compare these processes, showing what advantages, if any, each has over the other two

12 State the conditions that favor the reaction of the Haber process, and explain how a change in each condition affects the reaction

13 Illustrate each of the important chemical properties of ammonia by an equation. In what chemical respects is ammonia somewhat like water?

14 How does the nitrogen atom combine with three atoms of hydrogen in forming the molecule of ammonia?

15 Describe the cycle of nitrogen and its compounds in nature

16 Why do the hydroxides of some metals dissolve in a solution of ammonia?

17 Describe the reactions employed in the cyanamide process for the production of ammonia Why is this process not used as extensively as the Haber process?

18 What ions and molecules are present in an aqueous solution of ammonia?

19 What volume (standard) of ammonia can be produced from 100 g of calcium cyanamide?

20 What is sodamide and how is it produced?

21 Explain the use of ammonia in a refrigerating unit

22 What (standard) volume of ammonia is required to neutralize one liter of 6 N sulfuric acid?

23 A solution of ammonia (ammonium hydroxide) contains 28 per cent of ammonia and has a specific gravity of 0 9 What volume of this solution is required to produce 62 g of ammonium nitrate?

24 Why is sulfuric acid, which is a good drying agent, not used to dry ammonia?

25 Give an example of a reaction in which the ammonium ion acts as an acid

26 Assuming that coal contains one per cent of nitrogen, thirty per cent of which can be recovered as ammonia, what weight of coal is required to produce 100,000 tons of ammonium sulfate?

27 If 100 g of ammonium chloride is treated with sodium hydroxide and the ammonia is recovered completely and converted into ammonium nitrate, what weight of nitric acid is required?

28 If the ammonia is completely oxidized, in the presence of platinum, to form nitric oxide, NO, what volume of the latter, under standard conditions, can be produced from one liter of liquid ammonia, which has a density 0 62 g per milliliter?

29 What (standard) volume of air must be used to produce the liquid ammonia required to fill a cylinder holding 100 liters? Assume that all the nitrogen of the air is converted into ammonia by the Haber process

30 What (standard) volume of ammonia can be produced from 10 g of ammonium chloride?

31 Write equations for reactions that occur when

(*a*) Ammonia is converted into nitric oxide
(*b*) Ammonium nitrite is heated
(*c*) Calcium cyanamide reacts with steam
(*d*) Magnesium nitride hydrolyzes
(*e*) Calcium hydroxide reacts with ammonium sulfate
(*f*) Silver chloride dissolves in a solution of ammonium hydroxide
(*g*) Calcium carbide reacts with nitrogen
(*h*) Sodium reacts with ammonia
(*i*) Mercuric chloride reacts with ammonia
(*j*) Hydroxylamine reacts with hydrochloric acid

32 State the procedure that you would use to convert

(*a*) Ammonium chloride into ammonium nitrate
(*b*) Ammonium ion into ammonia
(*c*) Ammonia into ammonium ion
(*d*) Ammonia into free nitrogen
(*e*) Ammonium chloride into free nitrogen.

References for Further Reading

Curtis, H A, *Fixed Nitrogen* New York Reinhold Publishing Company, 1932

Slosson, E E, *Creative Chemistry*, chaps III–VII

U S Bureau of Mines, *Nitrogen and Its Compounds* Information Circular 6385, Washington, D C

Ammonia *J Chem Ed*, **8**, 55 (1931), *Chem and Met Eng*, **45**, 682 (1938), **48**, 117 (1941)

Liquid Ammonia *J Chem Ed*, **5**, 828 (1928), **6**, 441 (1929)

Nitrogen Fixation *Chem and Met Eng*, **38**, 92 (1931), **43**, 282 (1936), **47**, 253 (1940), *Ind and Eng Chem*, **22**, 433, 795, 1099 (1930), *J Chem Ed*, **3**, 50, 170 (1926), **4**, 845 (1927), **6**, 894, 2097 (1929), **7**, 2571 (1930), **9**, 1113, 1829, 1849 (1932), **11**, 101, 457 (1934)

Nitrogen Industry *Chem and Met Eng*, **43**, 282 (1936), *Ind and Eng Chem*, *News Edition*, **17**, 86 (1939), **18**, 759 (1940), **23**, 243 (1945).

31

OTHER COMPOUNDS OF NITROGEN

The secret of chemistry is rather possible than impossible. Its mysteries are only revealed by dint of hard work and tenacity. But what a triumph when man is able to raise a corner of the veil which covers nature.

RHAZES

1. Introduction

There are many compounds of nitrogen and, of these, a large number belongs to organic chemistry. In this chapter, however, we shall confine our study to the oxides, the acids that contain oxygen, and to the salts of these acids — the nitrites and the nitrates. At the close of the chapter we shall also discuss a few of the compounds containing the cyanide, $-CN$, group.

OXIDES AND OXYGEN ACIDS OF NITROGEN

2. Nitrous Oxide

This oxide of nitrogen is a colorless gas at ordinary temperatures. It can be prepared by carefully heating ammonium nitrate.

$$NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O \uparrow + 2\ H_2O$$

If the heating is very vigorous, ammonium nitrate may decompose explosively. The gas is usually collected over warm water.

Nitrous oxide is an endothermic compound.

$$2\ N_2O \longrightarrow 2\ N_2 + O_2 + 39{,}300 \text{ calories}$$

It is, consequently, unstable and acts as a vigorous oxidizing agent. A glowing splint will burst into flame in an atmosphere of this gas almost as readily as in pure oxygen. This oxide may be regarded as the anhydride of the unstable and explosive *hyponitrous acid*, $H_2N_2O_2$.

Sir Humphry Davy discovered the peculiar, exhilarating and intoxicating effects of nitrous oxide. It is called *laughing gas*, because of the hysterical laughter that it causes, although sometimes the hysteria may be manifested by weeping instead of by laughter. Dentists and surgeons use it

TABLE 27

Oxides of Nitrogen

Name	Formula	Physical Properties
Nitrous oxide	N_2O	Colorless gas, boiling point −90°
Nitric oxide	NO	Colorless gas, boiling point −154°
Nitrogen trioxide	N_2O_3	Blue liquid, boiling point 3.5°
Nitrogen dioxide	NO_2	Red-brown gas, at 21.3° and lower, a colorless gas N_2O_4, or a light yellow liquid
Nitrogen pentoxide	N_2O_5	White solid, melting point 30°

in minor surgical cases as an anesthetic that is pleasant, quick in its action, and without harmful after-effects. When so used it must be mixed with oxygen, which it cannot replace in meeting the body's requirement, although it is a vigorous oxidizing agent. It is not oxidized by oxygen, under ordinary conditions, to any of the higher oxides, such as NO.

3. Nitric Oxide

Small quantities of this oxide are produced from the oxygen and nitrogen of the air during thunderstorms, a natural nitrogen-fixation process. It was first prepared by Henry Cavendish, who subjected a mixture of the two elements to an electrical discharge, which acted in the same manner as lightning flashes during a storm. It has also been made — on an industrial scale — by a similar reaction in which a mixture of oxygen and nitrogen is passed through an electric arc; this reaction is the basis of the *arc process*, which was once used to a limited extent to manufacture nitric acid from air. It is also produced by the oxidation of ammonia in air and in the presence of a platinum catalyst (page 482); this reaction is the first step in the production of nitric acid from ammonia, a process to which we shall return a little later. In the laboratory, nitric oxide can be prepared most easily by allowing dilute (about 6 N) nitric acid to act upon copper.

$$8\,(H^+ + NO_3^-) + 3\,Cu \longrightarrow 3\,(Cu^{++} + 2\,NO_3^-) + 2\,NO + 4\,H_2O$$

Nitric oxide is a colorless gas and is only slightly soluble in water. Its most important chemical property is its reaction with oxygen to form nitrogen dioxide

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2.$$

It acts, therefore, as a reducing agent. It may also act as an oxidizing agent, but it is much more stable than nitrous oxide. It extinguishes a burning splint of wood and also burning phosphorus, unless the latter is burning very vigorously.

4. Nitrogen Trioxide

This oxide is the anhydride of nitrous acid (HNO_2). It can be prepared by treating a salt of nitrous acid with sulfuric acid. The acid is liberated and decomposes, under ordinary conditions, into water and a mixture of two gases, NO_2 and NO, which escape as the mixture is warmed. When a mixture of these two oxides is cooled to −21°, a blue liquid is produced, and this has a composition corresponding to the formula N_2O_3. At higher temperatures, nitrogen trioxide and its decomposition products, NO and NO_2, are probably in equilibrium

$$N_2O_3 \rightleftarrows NO + NO_2$$

At room temperature this equilibrium is probably displaced almost completely toward the right.

5. Nitrogen Dioxide

This oxide can be prepared by allowing concentrated nitric acid to act upon copper

$$4\,(H^+ + NO_3^-) + Cu \longrightarrow (Cu^{++} + 2\,NO_3^-) + 2\,NO_2 \uparrow + 2\,H_2O$$

It is also prepared by heating the nitrate of a heavy metal, such as lead

$$2\,Pb(NO_3)_2 \longrightarrow 2\,PbO + 4\,NO_2 + O_2$$

Nitrogen dioxide is produced on an industrial scale by allowing nitric oxide to react with the oxygen of the air.

The comparison of the action of concentrated nitric acid upon copper and of the dilute acid upon the same metal is interesting. There are several possible explanations of why NO is liberated in one case and NO_2 in the other. If NO is formed in both cases (and this appears to be the likely course of the reaction), it is oxidized to NO_2 by the excess of concentrated acid. If NO_2 is formed in the case of the dilute acid, it may react with the excess of water to produce nitric acid and NO: $3\,NO_2 + H_2O \longrightarrow 2\,HNO_3 + NO$. Just what does happen in either case is not

entirely established, but these suggestions are plausible

At temperatures above 600°, nitrogen dioxide dissociates into nitric oxide and oxygen At about 150°, the density of the gas corresponds to the formula NO_2 At 21° and lower, the formula appears to be N_2O_4 Between 21° and 150°, the gas appears to consist of a mixture of NO_2 and N_2O_4 The oxide, N_2O_4, is a *polymer* of NO_2 This name is applied, generally, to compounds whose molecular weights are multiples of the molecular weight of the simplest form of the compound The oxide, N_2O_4, is called nitrogen tetroxide

Nitrogen dioxide is very poisonous It acts as an oxidizing agent, but supports combustion only with difficulty and at fairly high temperatures It is also a reducing agent, since it can be converted into nitric acid and the nitrates The most important property of NO_2 is its reaction with water

With cold water $H_2O + 2\ NO_2 \longrightarrow (H^+ + NO_2^-) + (H^+ + NO_3^-)$

With warm water $H_2O + 3\ NO_2 \longrightarrow 2\ (H^+ + NO_3^-) + NO$

6. Nitrogen Pentoxide

This oxide is the anhydride of nitric acid It is a white crystalline solid It may be produced by dehydrating nitric acid by means of phosphorus pentoxide

$$4\ HNO_3 + P_4O_{10} \longrightarrow 4\ HPO_3 + 2\ N_2O_5$$

7. Nitrous Acid and the Nitrites

Nitrous acid has never been prepared in the pure state We assume, however, that it is formed whenever a mixture of NO and NO_2 is passed into water (page 480) or, along with HNO_3, when NO_2 is passed alone into cold water The solution thus produced appears to contain such an acid, because when it is neutralized with NaOH and the solution is evaporated, crystals of sodium nitrite ($NaNO_2$) are obtained Whenever an acid is added to a nitrite, we may assume

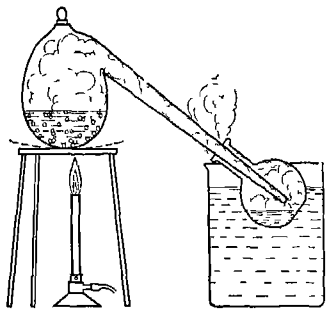


Figure 214 The Preparation of Nitric Acid in the Laboratory
Sodium nitrate and sulfuric acid are heated in the retort Pure nitric acid is condensed in the neck of the retort

that the hypothetical acid, HNO_2, first forms and immediately decomposes

$$3\ HNO_2 \longrightarrow H_2O + 2\ NO \uparrow + (H^+ + NO_3^-)$$

Sodium and potassium nitrites are the most important salts of this acid They are used as laboratory reagents and in the manufacture of certain organic chemicals and dyes.

Sodium nitrite is prepared by passing a mixture of NO and NO_2 into a solution of NaOH, by heating sodium nitrate at a temperature above the melting point, and by heating sodium nitrate with metallic lead

$$NaNO_3 + Pb \longrightarrow PbO + NaNO_2$$

8. The Production of Nitric Acid from Sodium Nitrate

The most convenient method of producing nitric acid in the laboratory involves the distillation of a mixture of sodium nitrate and concentrated sulfuric acid

$$NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HNO_3 \uparrow$$

This reaction is similar to the one used to produce hydrochloric acid from sodium chloride In the manufacture of nitric acid, however, the second step, in which sodium bisulfate reacts with more sodium nitrate, is not carried out because it requires a fairly high temperature at which nitric acid decomposes. Until quite recently, almost all nitric acid was made from sodium nitrate,

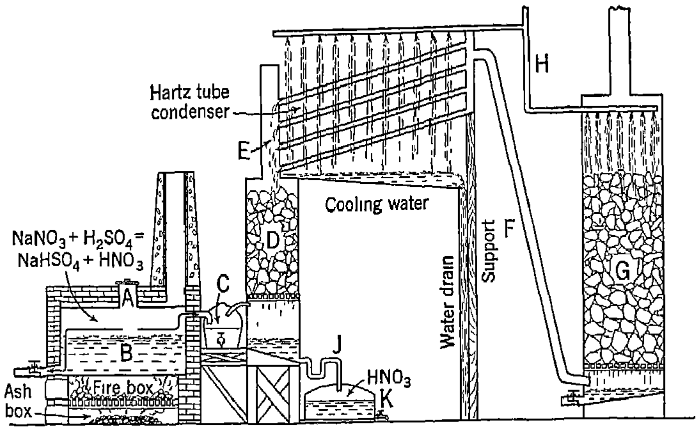


Figure 215 Nitric Acid Plant
The charge of sodium nitrate and sulfuric acid is added through A B is the retort, C is a trap to catch the overflow from the retort, D is a tower containing quartz chips over which the nitric acid that is condensed in the tube condensers flows, in D the rising fumes of hot nitric acid remove the oxides of nitrogen that are present in the condensed acid The last traces of HNO_3 are absorbed in the tower G by water which flows over the quartz chips with which the tower is filled

but this process has now been replaced very largely by production from ammonia In fact, sodium nitrate supplies only about 8 per cent of the total world's production of about 3,000,000 tons of combined nitrogen The essential parts of a nitric acid plant using this reaction are shown in Figure 215 The nitric acid is distilled from an iron retort under reduced pressure in order to avoid decomposition The acid is condensed in tubes made of glass, silica, or Duriron, which resist the action of the acid The solution of the acid obtained in this manner may be concentrated by mixing it with concentrated sulfuric acid and redistilling Nitrogen dioxide may be removed by bubbling air through the acid The decomposition of the acid is accelerated by light, hence, concentrated nitric acid which is stored in colorless bottles and exposed to the light usually has a brown color due to the presence of NO_2

9 Production of Nitric Acid from Ammonia

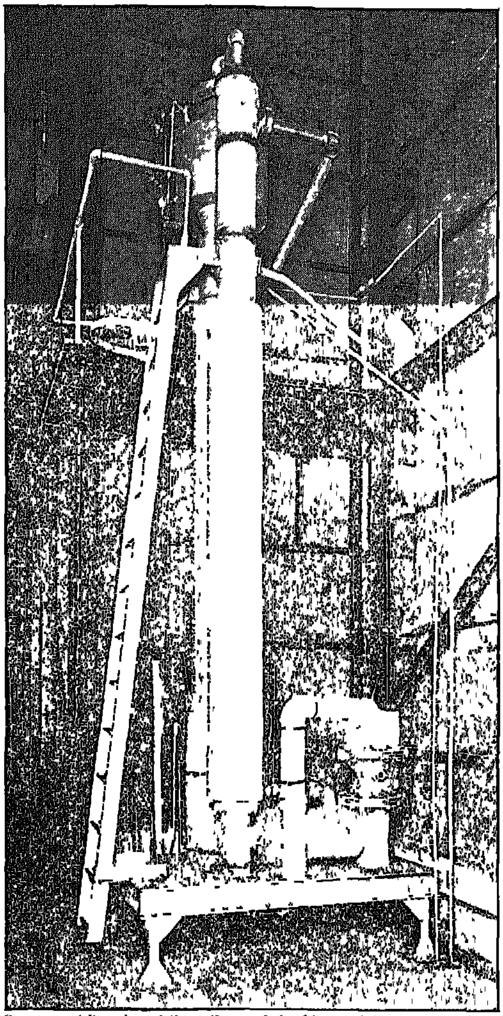
This is sometimes called the *Ostwald* process of producing nitric acid The process depends upon the oxidation of ammonia by air in the presence of a catalyst, usually platinum The air is filtered and forced by a pump into the reaction chamber, where it is mixed with ammonia in the ratio, by volume, of about ten to one The mixture of gases then passes over the catalyst, which is a platinum gauze This gauze is heated to about 700° in the beginning by means of an electric current, but the reaction, when it is once started, liberates sufficient heat to maintain the required temperature In fact, care must be taken to prevent the temperature from becoming too high, because the reaction is exothermic and therefore is not favored by high temperature

The following reaction occurs in the chamber containing the catalyst

$$(1)\ 4\ NH_3 + 5\ O_2 \longrightarrow 6\ H_2O + 4\ NO$$

The products of oxidation next pass through a chamber where they come into contact with pipes carrying air on its way to the pump and the chamber containing the catalyst Here the gases — containing NO — are cooled, and the air in the pipes is heated before it comes into contact with the catalyst The mixture containing nitric oxide is cooled still further by passing it through another chamber containing pipes through which cold water is flowing The cooled nitric oxide then reacts with more oxygen to form nitrogen dioxide

$$(2)\ 2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2$$



Courtesy of Baugh and Sons Co, and the Chemical Construction Corp

Figure 216 An Oxidation Unit for the Conversion of Ammonia into Nitric Acid

The nitrogen dioxide then passes into an absorption tower, where it reacts with warm water as follows

(3) $3\ NO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ (H^+ + NO_3^-) + NO$

The nitric oxide resulting from this reaction is returned to the process (2) and again converted into NO_2 Sometimes this nitric oxide is mixed with air and converted directly into nitrates by passing it into a solution of a base, such as NaOH or $Ca(OH)_2$ (in suspension), or by allowing it to react upon a mixture of limestone and water

$$2\ (Ca^{++} + 2\ OH^-) + 4\ NO + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ (Ca^{++} + 2\ NO_3^-) + 2\ H_2O$$

$$4\ NO + 3\ O_2 + 2\ CaCO_3 \longrightarrow 2\ (Ca^{++} + 2\ NO_3^-) + 2\ CO_2 \uparrow$$

The solution of nitric acid produced in this process contains about 60 per cent of HNO_3 It is further concentrated by being distilled from a mixture with sulfuric acid Coupled with the Haber process for producing ammonia, the Ostwald process has solved the problem of obtaining nitric acid from the nitrogen of the atmosphere Almost all the nitric acid used in the United States is produced in this way

10. The Physical Properties of Nitric Acid.

When nitric acid is pure, it is a colorless liquid, which has a density of 1 50 g per cc, boils at 86°, and freezes at −42° The constant boiling aqueous solution (b p 120 5°) contains 68 per cent of HNO_3 and has a density of 1 4 g per cc This is the ordinary concentrated nitric acid used in the laboratory and in the industries This solution dissolves the oxides of nitrogen, especially NO_2, and forms a brown solution, called *fuming nitric acid* This solution fumes in the air, is less stable, and reacts more vigorously as an oxidizing agent than the ordinary concentrated solution It contains about 96 per cent of HNO_3

11 The Chemical Properties of Nitric Acid

Chemically, nitric acid acts as a strong acid and a vigorous oxidizing agent As an acid, its degree of ionization is about the same as that of hydrochloric acid, it is, therefore, one of the strongest acids As an oxidizing agent it reacts with many substances sulfur is oxidized by it to sulfur dioxide or to sulfuric acid, carbon reacts with it to form carbon dioxide, and a piece of ignited charcoal continues to burn when placed in the concentrated acid, phosphorus is converted into phosphoric acid, H_3PO_4 or HPO_3, and iodine is oxidized to iodic acid (page 372) The general behavior of the pure acid, rather than of its aqueous solution with

which we are more familiar, indicates that its structural formula is

$$\begin{array}{cccc} H & \dot{O} & N & \underset{\cdot}{O} \\ & & O & \end{array}$$

Some of the most important reactions of the compound are described in the sections that follow

12. Action upon Metals

Nitric acid reacts with most metals, platinum, gold, and a few of the rarer metals are exceptions In this respect it differs from hydrochloric acid, which reacts only with the metals above hydrogen in the electrochemical series Nitric acid reacts with the less active metals because of its properties as an oxidizing agent, whereas in solutions of hydrochloric acid the metals can only displace hydrogen

When moderately dilute — let us say 6 N — nitric acid reacts with copper, the nitrogen is reduced from a valence number of 5 to one of 2, and nitric oxide is formed

$$3\,Cu + 8\,(H^+ + NO_3^-) \longrightarrow 3\,(Cu^{++} + 2\,NO_3^-) + 4\,H_2O + 2\,NO\uparrow$$

If concentrated nitric acid is used, nitrogen dioxide is produced instead of nitric oxide, nitric oxide, however, may be formed first, but if it is formed it is later oxidized to the dioxide by the excess of acid We cannot be certain that this is the exact course of the reaction, it is possible that the dioxide is formed directly The ultimate reaction of copper and concentrated nitric acid is represented by the equation

$$Cu + 4\,(H^+ + NO_3^-) \longrightarrow (Cu^{++} + 2\,NO_3^-) + 2\,H_2O + 2\,NO_2\uparrow.$$

It is often impossible to predict the final valence number of the nitrogen when the acid acts upon the more active metals, such as zinc or aluminum The nitrogen may appear among the products of the reaction as NO_2, NO, N_2O, N_2, NH_3, or NH_4NO_3 If nitrogen trioxide should be formed, it decomposes into NO and NO_2 In general, the greater changes in valence occur when dilute nitric acid and an active reducing agent react With more concentrated acid and a less vigorous reducing agent, the product is more likely to be NO or even NO_2. With zinc, for example, the usual reaction is

$$3\,Zn + 8\,(H^+ + NO_3^-) \longrightarrow 3\,(Zn^{++} + 2\,NO_3^-) + 4\,H_2O + 2\,NO\uparrow$$

If the acid is dilute, any or all of the following reactions with zinc may occur

$$(1)\ 4\,Zn + 9\,(H^+ + NO_3^-) \longrightarrow NH_3 + 4\,(Zn^{++} + 2\,NO_3^-) + 3\,H_2O$$

$$NH_3 + (H^+ + NO_3^-) \longrightarrow (NH_4^+ + NO_3^-)$$

$$(2)\ 4\,Zn + 10\,(H^+ + NO_3^-) \longrightarrow 4\,(Zn^{++} + 2\,NO_3^-) + 5\,H_2O + N_2O\uparrow$$

$$(3)\ 5\,Zn + 12\,H^+ + NO_3^-) \longrightarrow 5\,(Zn^{++} + 2\,NO_3^-) + 6\,H_2O + N_2\uparrow$$

The reaction of nitric acid upon metals above hydrogen in the electrochemical series usually does not result in the liberation of hydrogen Some hydrogen may be set free during the course of the reaction,

$$Zn + 2\,(H^+ + NO_3^-) \longrightarrow (Zn^{++} + 2\,NO_3^-) + H_2,$$

but unless the nitric acid is very dilute, this hydrogen is oxidized to water before it has an opportunity to escape This is especially likely to occur since the hydrogen is liberated in the atomic form

$$10\,(H) + 2\,(H^+ + NO_3^-) \longrightarrow 6\,H_2O + N_2, \text{ or}$$

$$6\,(H) + 2\,(H^+ + NO_3^-) \longrightarrow 4\,H_2O + 2\,NO$$

Under ordinary conditions, nitric oxide is usually produced

13 Action upon Hydrochloric Acid

Nitric acid oxidizes hydrochloric acid to form free chlorine, water, and an oxide of nitrogen, usually NO, according to the generally accepted explanation, the reaction is

$$6\,(H^+ + Cl^-) + 2\,(H^+ + NO_3^-) \longrightarrow 2\,NO + 4\,H_2O + 3\,Cl_2$$

The chlorine is liberated in the atomic form and reacts very vigorously upon metals and other substances. Some of the chlorine reacts with nitric oxide to form *nitrosyl chloride* (NOCl)

$$2\,NO + 2\,(Cl) \longrightarrow 2\,NOCl$$

The formation of this compound casts some doubt upon the validity of the equation shown above to explain the reaction of the two acids

A mixture of one part of nitric acid and three parts of hydrochloric is often called *aqua regia* (royal water). This name was first used by the alchemists, because the mixture of acids dissolves gold, platinum, and other "noble" metals, which are not affected by either acid alone The effect of aqua regia upon these metals probably is the result of the action of atomic chlorine that is liberated by the reaction of the two acids, although this question has not been answered definitely. Chlorine converts the metals into chlorides, $AuCl_3$ and $PtCl_4$, which may combine with molecules of hydrogen chloride (or hydrogen plus chloride ions) to form complex acids $HAuCl_4$ and H_2PtCl_6

14 Action upon Organic Compounds

We shall describe, at this point, two of the ways in which nitric acid acts upon certain organic compounds

(*a*) *Certain Compounds Containing Hydroxyl Radicals* Nitric acid reacts with these compounds to form nitrates A typical reaction of this kind is the formation of *nitroglycerine* when concentrated nitric acid reacts with glycerine (This reaction is extremely dangerous and should never be attempted by the student)

$$\underset{\text{(glycerine)}}{C_3H_5(OH)_3} + 3\ HNO_3 \longrightarrow 3\ H_2O + \underset{\text{("nitroglycerine")}}{C_3H_5(NO_3)_3}$$

The product is called nitroglycerine erroneously since it is really a nitrate Its scientific name is *glyceryl* (C_3H_5) *nitrate* In the manufacturing process a mixture of concentrated nitric and sulfuric acid is used, the latter to combine with the water that is produced If the water were not removed it would accumulate and dilute the nitric acid and the glycerine, thus slowing down the reaction Its removal aids in the completion of the reaction

Nitroglycerine is a liquid of extremely explosive character It decomposes, when warmed or when jarred, into gases, such as carbon monoxide, nitrogen, oxygen, and water vapor The expansion accompanying the explosion amounts to an increase in volume of almost 100,000 times the volume occupied by the liquid

Dynamite consists of nitroglycerine absorbed in some inert material, such as sawdust or diatomaceous earth (page 533) Sometimes ammonium or sodium nitrate is added It is less sensitive to heat and jar than pure nitroglycerine and is consequently safer to use as an explosive

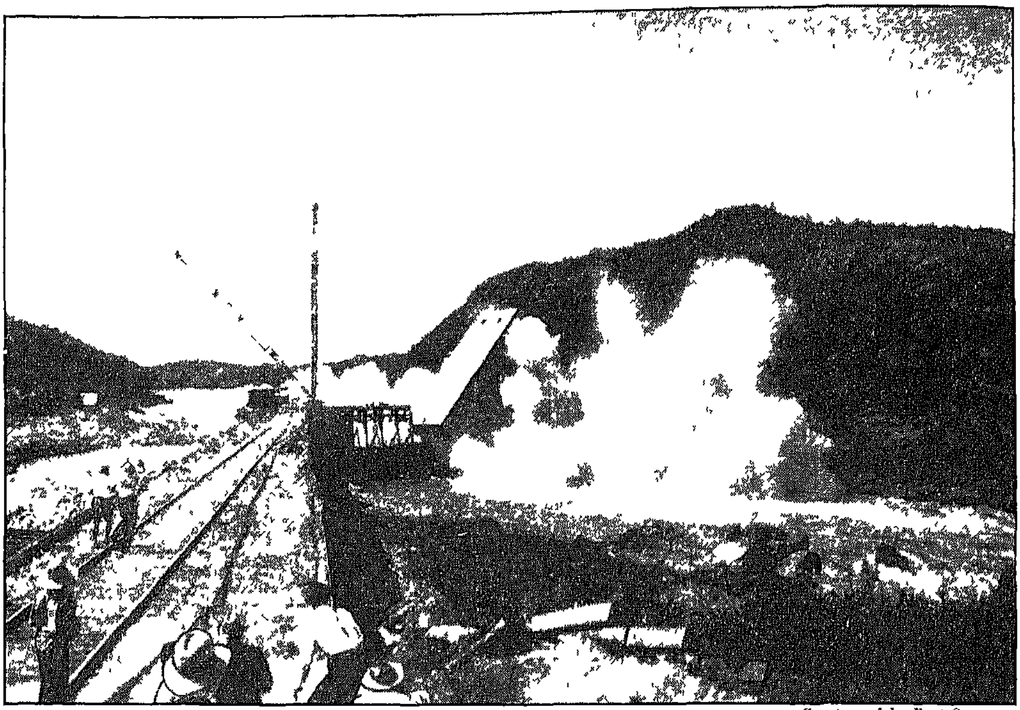
Nitric acid acts in a similar manner upon cellulose and starch to form nitrates of these substances The reactions are similar to that used in making glyceryl nitrate, since starch and cellulose, both of which are represented by the empirical formula $(C_6H_{10}O_5)_x$, contain the OH radical in their molecules The nitrates of these compounds are also explosives With cellulose (of cotton or wood) the reaction is as follows

$$(C_6H_7O_2(OH)_3)_2 + 6\ HNO_3 \longrightarrow C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6 + 6\ H_2O$$

This nitrate of cellulose is called *gun cotton*, "Smokeless powder" is made from it If the action of the nitric acid is allowed to proceed until only three or four nitrate radicals are introduced, a non-explosive substance called *pyroxylin* is formed This substance is the basis of the production of lacquers, artificial leather, pyralin, photographic film, artificial silk, and other substances Gelatin dynamite contains nitrated cellulose and nitroglycerine

(*b*) *Benzene and Related Compounds* Nitric acid reacts with certain compounds of carbon and hydrogen, and with some derivatives of such compounds, to produce substances containing the *nitro* group — NO_2 We shall illustrate this type of reaction by using benzene, C_6H_6, and certain substances related to it With benzene, itself, nitric acid reacts as follows

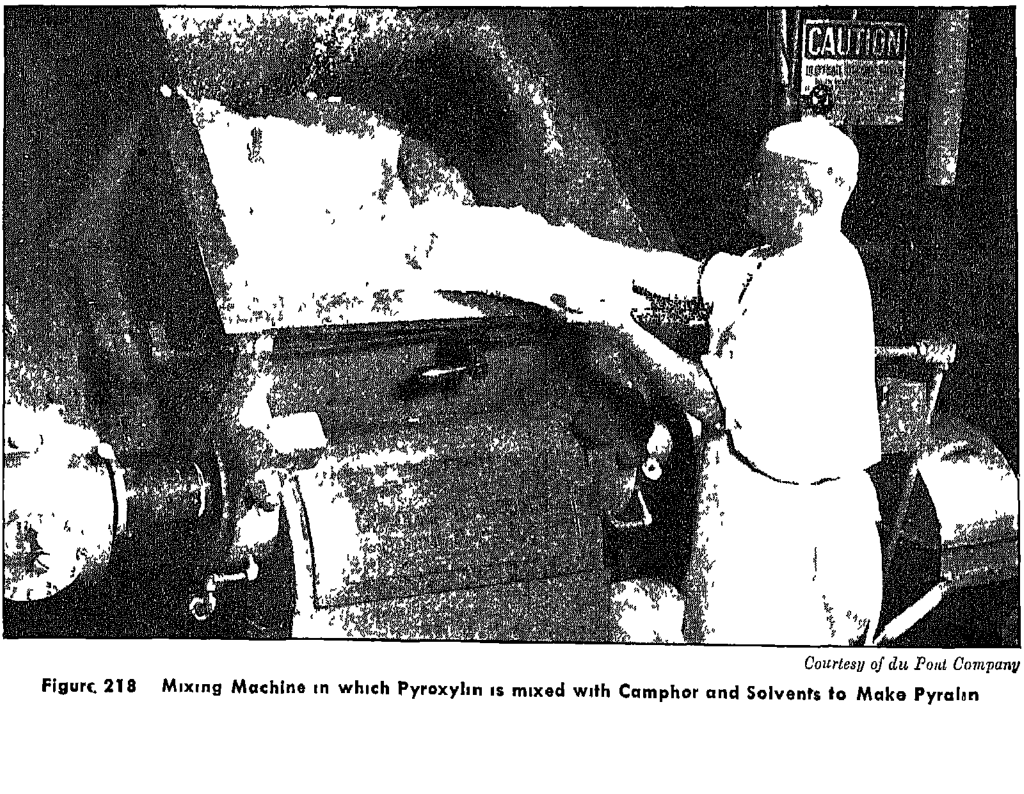
$$\underset{\text{(benzene)}}{C_6H_6} + HONO_2 \longrightarrow H_2O + \underset{\text{(nitrobenzene)}}{C_6H_5NO_2}$$



Courtesy of du Pont Company

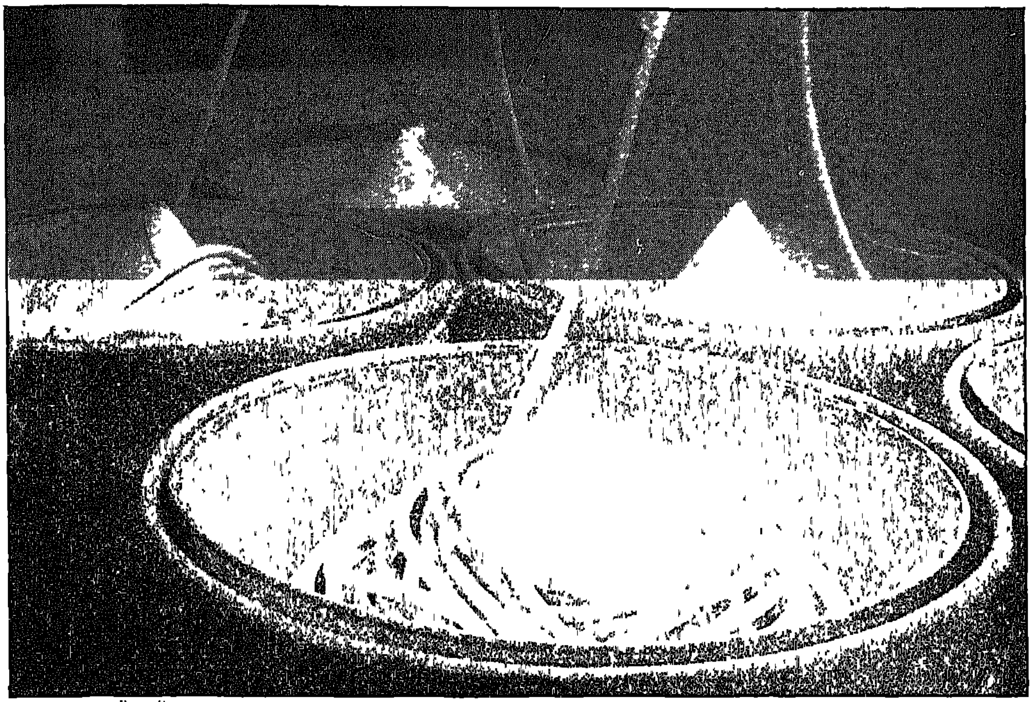
Figure 217 Use of Explosives in Peacetime

The torrential rush of the current of the Saguenay River in Canada balked successive attempts to complete a cofferdam The dam was built out of water, standing on end upon one bank of the river It was then put into place by exploding one thousand pounds of dynamite in just the right spot to blow away the supports holding the dam upright



Courtesy of du Pont Company

Figure 218 Mixing Machine in which Pyroxylin is mixed with Camphor and Solvents to Make Pyralin



Courtesy of du Pont Company

Figure 219 Smokeless Powder

Spaghetti-like ropes of powder from one of the presses of a large Ordnance Plant. At this stage the powder is plastic. Later it is cut into cylindrical "grains."

The product, called *nitrobenzene*, is not a nitrate, since it does not contain the nitrate (NO_3) radical. The benzene molecule supplies a hydrogen atom, and the acid supplies the hydroxyl radical (OH) in forming a molecule of water. This is different from the reaction of glycerine, which supplies the hydroxyl radical instead of the acid.

Toluene (or toluol) ($C_6H_5CH_3$) reacts with nitric acid to form the explosive, *trinitrotoluene* (T.N.T.).

$$C_6H_5CH_3 + 3\ HONO_2 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3CH_3 + 3\ H_2O$$

(trinitrotoluene)

With *phenol* (C_6H_5OH), which is called *carbolic acid*, *trinitrophenol* or *picric acid* is produced.

$$C_6H_5OH + 3\ HNO_3 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3OH + 3\ H_2O$$

(picric acid)

Picric acid is a yellow solid which is used as an explosive. The compounds of picric acid in which certain metals replace the hydrogen of the OH radical are extremely unstable. It is also used as a yellow dye and in the treatment of burns.

15. Uses of Nitric Acid

Nitric acid is used both as a strong acid and as an oxidizing agent. Its use in the manufacture of explosives and various cellulose nitrate products has been mentioned in the preceding section. It is also used in the manufacture of many dyes and drugs. The nitrates of the metals, many of which are produced directly from nitric acid, also have many uses.

16. The Nitrates

The nitrates are produced by the action of nitric acid upon the metals or upon metallic oxides and hydroxides. All the nitrates

of the metals are soluble in water, although some of them may hydrolyze to form basic salts which are slightly soluble:

$$(Bi^{+++} + 3\ NO_3^-) + H_2O \longrightarrow BiONO_3 \downarrow + 2\ (H^+ + NO_3^-)$$

When the nitrates are heated, they are decomposed. Upon the basis of the products which they form when heated, the nitrates may be divided into the following classes:

(1) Those which decompose to give the oxide of the metal. This list includes the nitrates of the heavy metals.

$$2\ Cu(NO_3)_2 \longrightarrow 2\ CuO + 4\ NO_2 \uparrow + O_2 \uparrow.$$

(2) Those which decompose to give oxygen but no oxide of nitrogen. These nitrates form nitrites of the metal.

$$2\ NaNO_3 \longrightarrow 2\ NaNO_2 + O_2 \uparrow.$$

(3) Those which undergo more deep-seated decomposition. Ammonium nitrate decomposes to give nitrous oxide and water vapor. Some of the nitrates of organic compounds, such as glyceryl nitrate, decompose explosively, forming water, nitrogen, and oxides of carbon and nitrogen.

(4) Some of the nitrates of organic compounds burn, without decomposing, when ignited in the presence of air. This is true, for example, of pyroxylin.

Nitrates are valuable fertilizers. The most important of those used for this purpose are calcium, sodium, and potassium nitrates. Ammonium nitrate mixed with powdered aluminum forms the explosive *ammonal*. With trinitrotoluol, it forms the powerful explosive *amatol*.

17 Test for the Nitrate Ion

The usual test for the nitrate ion uses a solution of ferrous sulfate ($FeSO_4$) and concentrated sulfuric acid. A freshly prepared solution of ferrous sulfate is placed in a test tube, and then 2–3 ml of concentrated sulfuric acid are added, by means of a pipette, at the bottom of the tube, so that the ferrous sulfate solution is floated on the acid (Figure 220). The two liquids should not be mixed. One or two ml of the solution to be tested for the nitrate ion is then added to the upper solution. If a nitrate is present, it will react with the sulfuric acid at the junction of the two liquids to form nitric acid. This substance, in turn, oxidizes a portion of the ferrous ion to ferric and releases nitric oxide in the process. The nitric oxide reacts with ferrous sulfate to form the brown compound $Fe(NO)SO_4$. Since this compound is formed only at the junction of the two liquids, it gives a brown ring at this point. This brown compound decomposes upon heating; hence the test must be made at low temperatures. Any other ion, such as nitrite, bromide, or iodide, that reacts with sulfuric acid to give a colored product interferes with this test.

The equation for the reaction involved in this test is

$$3\ Fe^{++} + NO_3^- + 4\ H^+ \longrightarrow 3\ Fe^{+++} + NO + 2\ H_2O$$

CYANOGEN AND RELATED COMPOUNDS

18 Cyanogen $(CN)_2$

The compound called cyanogen is somewhat like chlorine in a chemical sense. It reacts, for example, with potassium and sodium to form potassium or sodium cyanide, just as chlorine in similar reactions forms the chlorides.

$$2\ K + (CN)_2 \longrightarrow 2\ KCN$$
$$2\ K + Cl_2 \longrightarrow 2\ KCl.$$

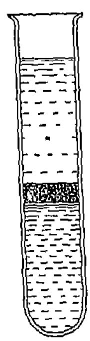


Figure 220 Test for Nitrate Ion

It is produced by heating mercuric cyanide This reaction is similar to the decomposition of mercuric oxide.

$$Hg(CN)_2 \longrightarrow Hg + (CN)_2$$

It can also be produced by means of an electrical discharge between carbon electrodes in an atmosphere of nitrogen

Cyanogen is a colorless gas which possesses an odor reminiscent of the kernels of peach seeds It burns to produce free nitrogen and carbon dioxide It is an extremely deadly poison.

19 Hydrocyanic Acid (HCN)

This substance, commonly called *prussic acid*, is made by treating cyanides of the metals with sulfuric acid

$$(Na^+ + CN^-) + (2\,H^+ + SO_4^=) \longrightarrow HCN \uparrow + (Na^+ + HSO_4^-)$$

The hydrogen cyanide produced by this reaction is volatilized and the vapors are condensed by a freezing mixture The acid is produced in nature from a substance called *amygdalin*, which is found in peach kernels, bitter almonds, and several other plant products Amygdalin, itself, is not poisonous, but in many plants there is an enzyme called *emulsin*, which acts upon amygdalin causing it to hydrolyze Benzaldehyde, glucose, and hydrogen cyanide are produced This change occurs when the material is crushed and water is added It may be prevented if the material is heated to destroy the enzyme

Hydrogen cyanide is a colorless liquid below 26° It dissolves readily in water and its solution possesses the properties of a weak acid The salts of the acid (NaCN, $Ca(CN)_2$, etc) are called cyanides These substances hydrolyze very readily to liberate HCN Both the acid and its salts are extremely poisonous, and when taken in even small amounts cause almost instant death

Hydrogen cyanide is used as an insecticide Its use should never be undertaken without great precaution and then only by persons experienced in its use It is used in some states of the United States to execute criminals who have been sentenced to die The salts of the acid, particularly finely divided calcium cyanide and sodium cyanide, are used as insecticides and to destroy rodents, prairie dogs, and other small animals

Solutions of sodium and potassium cyanides dissolve gold and silver, forming $NaAu(CN)_2$ and $NaAg(CN)_2$ For this reason these salts are used in extracting gold and silver from ores in which the metals occur in the free state The same reaction is often used in cleaning gold and silverware The articles are dipped in a dilute cyanide bath, which removes the tarnished layer of the metal

Sodium cyanide can be prepared directly from the nitrogen of the air by the following reaction

$$Na_2CO_3 + 4\,C + N_2 \longrightarrow 2\,NaCN + 3\,CO.$$

It is also produced by heating calcium cyanamide with carbon and sodium carbonate (page 474)

$$CaCN_2 + C + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,NaCN + CaCO_3$$

20 Cyanic Acid and Cyanates

The oxidation of potassium cyanide yields potassium cyanate, KOCN, or $K - O = C = N$ Ammonium cyanate, NH_4OCN, will be recalled (page 162) as the substance from which Wohler produced urea, the first of many successful syntheses of organic compounds by organic chemists In potassium and ammonium sulfocyanates, KSCN ($K - S = C = N$) and NH_4SCN, sulfur replaces oxygen The sulfocyanate ion (SCN^-) is useful in the detection of ferric ion (Fe^{+++}), these ions form a red compound even in extremely dilute solutions.

21. Complex Cyanides

Ferrous cyanide forms as a precipitate when a solution of a ferrous salt is treated with sodium or potassium cyanide When an excess of the alkali cyanide is added, the precipitate dissolves because it is converted into sodium or potassium *ferrocyanide*, $K_4Fe(CN)_6$

$$(Fe^{++} + SO_4^=) + 2\,(K^+ + CN^-) \longrightarrow Fe(CN)_2 \downarrow + (2\,K^+ + SO_4^=)$$

$$Fe(CN)_2 + 4\,(K^+ + CN^-) \longrightarrow (4\,K^+ + Fe(CN_6^{-4})$$

The ferrocyanides of sodium and potassium are usually produced from by-products obtained in the destructive distillation of coal In the gas that escapes during the distillation, a portion of the nitrogen of the coal is present as hydrogen cyanide If the gas is passed over iron oxide, the hydrogen cyanide is converted into the cyanide of iron from which, first, calcium ferrocya-

nide, and eventually sodium or potassium ferrocyanide, is produced. The ferrocyanide ion ($Fe(CN)_6^{-4}$) is used as a test for ferric ion with which it forms a dark blue precipitate (Prussian blue). This substance is ferric ferrocyanide, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Ferrocyanides are easily converted into ferricyanides by using chlorine as an oxidizing agent.

$$2\,(4K^+ + Fe(CN)_6^{-4}) + Cl_2 \longrightarrow 2\,(3\,K^+ + Fe(CN)_6^{-3}) + 2\,(K^+ + Cl^-).$$

The ferricyanide ion, $Fe(CN)_6^{-3}$, contains trivalent iron. This ion is used to detect the presence of ferrous ion, with which it forms a dark blue precipitate (Turnbull's blue).

Review Exercises

1. Write equations to show how:
   - Ammonia is converted into nitric oxide.
   - Nitric acid is converted into ammonia.
   - Nitric oxide is converted into nitric acid.
   - Sodium nitrate is converted into sodium nitrite.
2. What does the term *polymer* mean? Give an example of polymerization. Suggest some difference between polymeric and allotropic forms of substances.
3. Write equations to show what happens when:
   - Ammonium nitrate is heated.
   - Calcium cyanamide reacts with steam.
   - Cupric nitrate is heated.
   - Nitric acid acts upon H_2S.
   - Nitric acid oxidizes ferrous sulfate to ferric sulfate in the presence of H_2SO_4.
   - Calcium hydroxide reacts with ammonium sulfate.
4. Illustrate by appropriate equations the chemical properties of nitric acid.
5. What volume of commercial (concentrated) nitric acid can be prepared from 50 kilograms of sodium nitrate?
6. What volume (standard conditions) of nitrous oxide can be prepared from 100 g. of ammonium nitrate?
7. Why is metallic zinc more likely to reduce nitric acid to ammonia than metallic copper?
8. What volume of concentrated nitric acid could be prepared by the Ostwald process from 10 (standard) liters of ammonia? Assume that 90 per cent of the ammonia is oxidized and that all other reactions are complete.
9. Identify the following: laughing gas, N_2O_5, nitrogen tetroxide, nitrous acid, pyroxylin, aqua regia, amitol, KCN, $(CN)_2$, $Ca(CN)_2$, nitrosyl chloride, nitroglycerine, picric acid, $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$.
10. Show by equations two ways in which nitric acid may react with certain organic compounds, using glycerine and benzene.
11. Assuming that a yield of 100 per cent can be obtained, what weight of pure hydrogen nitrate can be produced from 10 liters of liquid ammonia (sp. gr., 0.62) by the Ostwald process? If this nitric acid is dissolved in water, what volume of concentrated nitric acid can be produced?
12. Pure nitrous acid has never been prepared. What facts lead us to believe that this acid may exist, momentarily at least, in certain solutions?
13. What is the weight of nitric acid in one liter of 6 N solution?
14. If all of the chlorine is made available, what weight of auric chloride, $AuCl_3$, can be produced from the chlorine contained in 10 liters (standard) of hydrogen chloride (gas)?
15. One of the oxides of nitrogen contains 63.64 per cent of nitrogen. Which of the oxides is it?
16. What (standard) volume of nitric oxide can be produced by the reaction of an excess of nitric acid upon 127.14 g. of copper?
17. Balance the following equations. (Water may be formed.)

   (*a*) $(H^+ + NO_3^-) + S \longrightarrow (2\,H^+ + SO_4^{=}) + NO$
   (*b*) $(H^+ + NO_3^-) + P \longrightarrow (3\,H^+ + PO_4^{=}) + NO$
   (*c*) $(H^+ + NO_3^-) + Fe \longrightarrow (Fe^{++} + 2\,NO_3^-) + NO$
   (*d*) $(H^+ + NO_3^-) + SO_2 \longrightarrow (2\,H^+ + SO_4^{=}) + NO_2$
   (*e*) $(H^+ + NO_3^-) + (H^+ + Br^-) \longrightarrow Br_2 + NO$

References for Further Reading

(See references at close of preceding chapter.)

Riegel, E. R., *Industrial Chemistry*, chap. VI.

Rogers, A., *Manual of Industrial Chemistry*.

Nitric Acid: *Ind. and Eng. Chem.* (from ammonia), **19,** 789 (1927), **23,** 860 (1931), **26,** 1287 (1934), *Chem. and Met. Eng.*, **36,** 614 (1930), **37,** 604 (1930), (from sodium nitrate) *Ind. and Eng. Chem.*, **23,** 456 (1931), (from nitrogen and oxygen) *Chem. and Met. Eng.*, **39,** 430 (1932).

32

THE SULFUR FAMILY

We may judge with great accuracy the commercial prosperity of a country from the amount of sulfuric acid it consumes

LIEBIG (1840)

1 Introduction

Oxygen, sulfur, selenium, and tellurium — the B elements of group six — constitute one of the important families of elements The physical properties of these elements are very different, oxygen, for example, is a colorless gas under ordinary conditions, while sulfur is a yellow solid Their family relationships are revealed very strongly, however, by their chemical properties and by the similarities in composition, and often in properties, of their compounds The following list of compounds of oxygen and sulfur shows some of the likenesses in at least the formulas of the compounds of these two elements

Oxygen	H_2O	CO_2	FeO	ZnO	Na_2O	$NaOH$	As_2O_3
Sulfur	H_2S	CS_2	FeS	ZnS	Na_2S	$NaSH$	As_2S_3

SULFUR

2 History

The word sulfur probably is derived from Sanskrit words meaning "the enemy of copper" and referring to the effect of sulfur upon copper, which is converted into a more or less worthless compound when the two elements react Sulfur was one of the first elements known, and there is evidence that it was used for fumigating and for medicinal purposes as early as 1000 B C We know that it was also highly prized and widely used by the alchemists It has long been known, also, as *brimstone*, or burning stone

3 Occurrence

Sulfur is found in the free state in the volcanic regions of Sicily, Japan, and Mexico Vast deposits in Texas and Louisiana are thought to have been produced by reduction of sulfur in *gypsum*, $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$

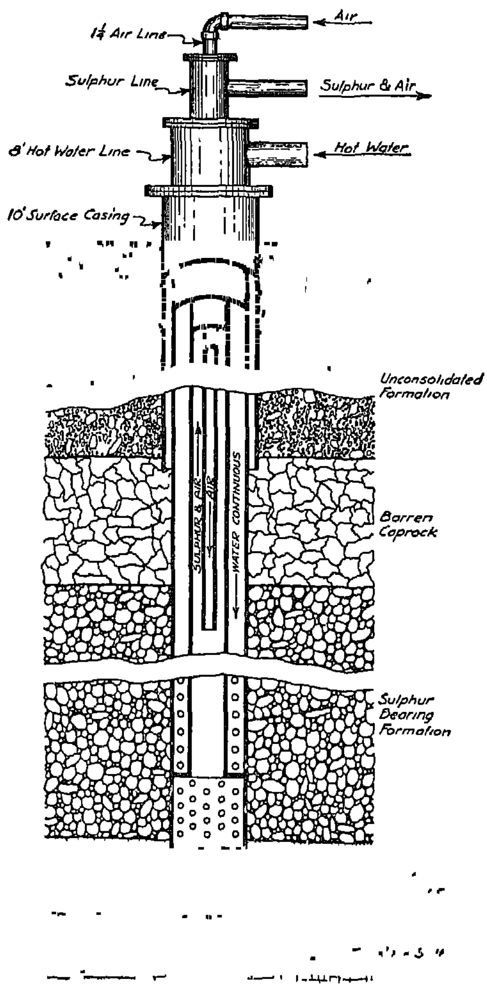
Compounds of sulfur are more abundant in nature than is the free element These include sulfates, the most important of which are *gypsum* and *barite* ($BaSO_4$), sulfides of the metals, such as *galena* (PbS), *cinnabar* (HgS), and *zinc blende* (ZnS), iron *pyrites* (FeS_2), and several ores of copper, gold, and other metals The element is also found in certain types of organic compounds, including several kinds of proteins The albumen of the egg, for example, contains about one per cent of sulfur The decomposition of these substances results in the liberation of hydrogen sulfide Sulfur is also present in many vegetable oils, such as those of garlic and mustard

4 The Production of Sulfur

Before methods were developed for mining the sulfur deposits in the United States, most of the world's supply of sulfur came from Sicily This is still a source of the element, but Texas produces — or at least did before World War II — about 80 per cent of the world's output The sulfur of the deposits in Sicily is mixed with rock and soil from which it is separated by heating The sulfur

is easily melted, and the liquid is drained away from the solid impurities with which it occurs in nature It is then heated in an iron retort and distilled into a brick chamber, where the vapor condenses If the temperature of the chamber is above the melting point, liquid sulfur collects on the bottom and is drawn off to be molded in the form of rods or rolls, called *roll sulfur* or brimstone If the temperature of the chamber is below the melting point, the vapor condenses to give a finely crystalline powder, called *flowers of sulfur*

The sulfur deposits of Texas and Louisiana are covered by several hundred feet of material of which a large part is said to be quicksand, ordinary mining operations are, therefore, out of the question The deposits are dome-like in shape, 400–600 feet thick, and several thousand feet in diameter Sulfur is recovered from these deposits by a process worked out by Frasch about 1900 The sulfur is melted by means of hot water and is then forced to the surface by air under pressure Three concentric pipes are used in the well (Figure 221) Water that has been heated to about 170° under pressure is forced down the outside pipe, which is about six inches in diameter, to melt the sulfur Hot, compressed air is forced through the smallest pipe, which is about one inch in diameter Air, melted sulfur, and water are forced to the surface through the middle pipe by the pressure of the air and water Almost pure sulfur — 99 5 per cent — is obtained without further purification



Courtesy of Freeport Sulfur Company

Figure 221. Sulfur Well

The annual production varies greatly because of the changing demands of the industries that use sulfur itself or its most important compound, sulfuric acid Before the depression of 1929 and the early thirties, the annual sulfur production in the United States was about 2,400,000 long tons, and sulfur sold for $18 per ton The production in 1932 was only 889,695 long tons This decrease tells the story of the economic depression as well as any data that could be quoted, for the tons of sulfur produced or consumed is, for this country at least, an index of the nation's economic prosperity The significance of these figures depends upon the extensive use of sulfuric acid in so many widely different industries The present annual production in the United States is about 3,000,000 tons

5. Physical Properties

The form of sulfur that we know best is an odorless and tasteless yellow solid, usually a powdered solid called *flowers of sulfur* but sometimes in sticks called *roll sulfur*. Its



Figure 222 Loading Sulfur From a Storage Vat

density is 2 07 g per cc ; its melting point is 114 5°, and its boiling point is 444 6° At temperatures slightly above the boiling point, the vapor consists largely of molecules of S_8, with some molecules of S_6 and S_2 also probably present At high temperatures molecules of S_2 appear to predominate The structure of these polyatomic molecules probably depends upon pairs of electrons that atoms of sulfur share with each other

$$\dot{S} \leftarrow S \leftarrow S \leftarrow \dot{S}$$

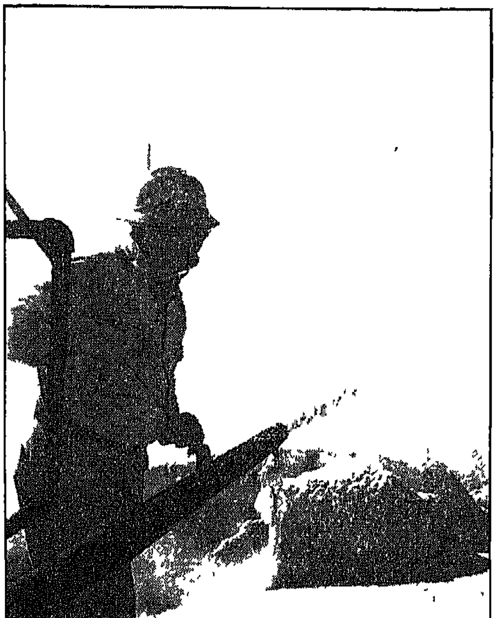
Sulfur appears in two allotropic, crystalline forms, *rhombic*, which melts at 112 8°, and *monoclinic*, which melts at 119° The transition temperature at which one of these forms changes into the other is 95 5°, above this temperature, monoclinic is the stable form, while at lower temperatures, and therefore under ordinary conditions, rhombic sulfur is stable The densities of rhombic and monoclinic sulfur are 2 07 and 1 96 g/cc , respectively

Monoclinic crystals can be produced by allowing melted sulfur to crystallize above the transition temperature A considerable quantity of sulfur is melted in a porcelain dish and is then cooled, until a crust of crystals forms on the surface This is broken and the liquid sulfur is poured off The residue left in the dish will have formed long, transparent, needle-like crystals of monoclinic sulfur (Figure 225) After standing for some time these crystals are converted into many smaller rhombic crystals, which can be observed by microscopical examination

Both forms of crystalline sulfur appear to be composed of S_8 molecules which are arranged in different crystal lattices, one for rhombic and one for monoclinic crystals

Sulfur is practically insoluble in water Both of its crystalline forms are readily soluble in carbon disulfide In its solutions, sulfur probably exists as molecules of S_8

If heated to 115°, ordinary sulfur melts to give a pale yellow and very mobile liquid When the liquid is heated to a higher tem-



Courtesy of Freeport Sulfur Company

Figure 223 Molten Sulfur from Wells
The molten sulfur is being sprayed into a storage vat, where it will cool and solidify

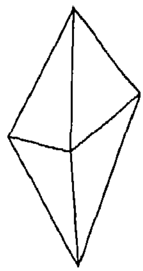


Figure 224 Rhombic Sulfur

perature, the color changes to a dark brown and the mobility decreases These differences in the properties of the liquid indicate two (others have been described) forms of the liquid state of the element These are called S_λ (lambda) and S_μ (mu) The latter is the darker and more viscous form S_λ molecules contain eight atoms arranged in a ring In S_μ the rings of eight sulfur atoms are broken, producing chains of atoms which may unite with one another to produce longer chains Such chains, containing probably several thousand atoms, explain in large part the viscous nature of S_μ The viscosity of the liquid reaches a maximum at about 200°, and at higher temperatures it decreases up to the boiling point The decrease in viscosity is probably caused by the breaking up of the very long chains of atoms into shorter chains At 200°, the liquid is so viscous that it will not flow out of an inverted tube If liquid sulfur that has been heated almost to the boiling point is cooled rapidly by being poured into water, it is converted into a soft, amorphous, pliable mass, somewhat like rubber This is called *plastic* sulfur It consists of a mixture of S_λ and S_μ in a supercooled state

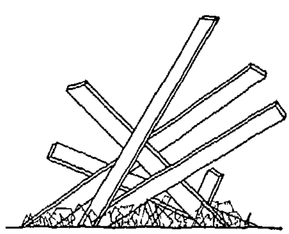


Figure 225 Monoclinic Sulfur

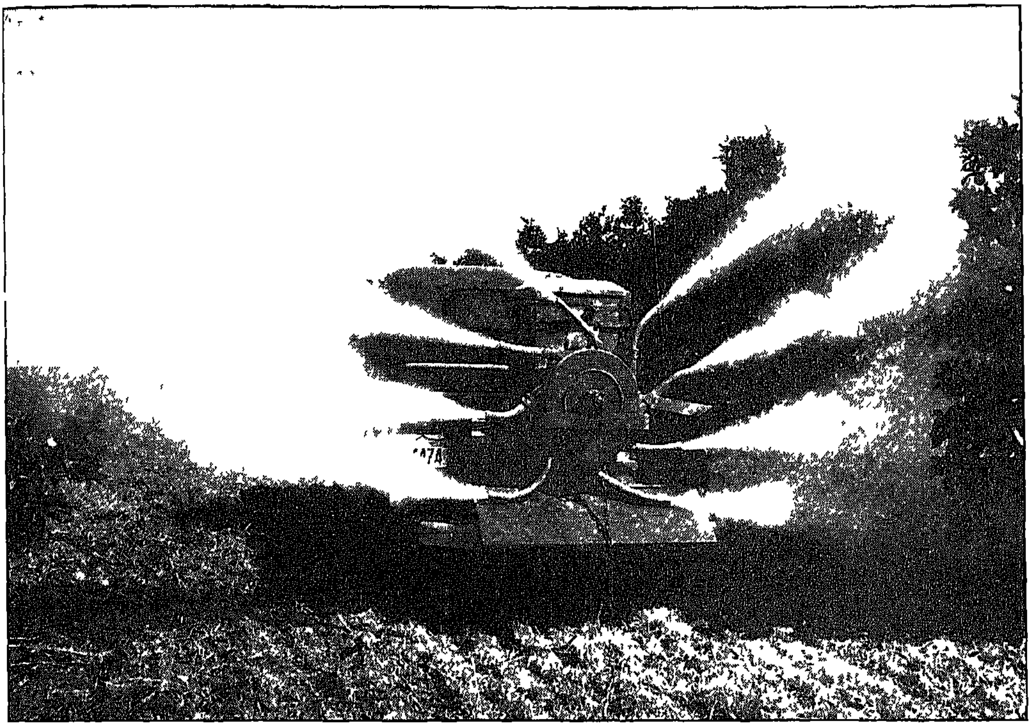
6. Chemical Properties

The two crystalline forms of sulfur have almost identical chemical properties Just as oxygen forms oxides, sulfur combines directly with most of the elements to form sulfides Most of the metals form sulfides when heated with sulfur A mixture of finely divided iron or zinc and sulfur reacts very vigorously when heated and evolves sufficient heat to make the mass incandescent Sulfur also combines with many of the non-metals, but usually less readily than with the metals, since it is a non-metal itself It does not react with oxygen at ordinary temperatures, but burns at higher temperatures to form sulfur dioxide (SO_2) The following are representatives of its compounds with non-metals H_2S, CS_2, S_2Cl_2, SCl_4, P_4S_3 Sulfur is converted by oxidizing agents, such as nitric acid, into SO_2, or sulfurous acid, and upon further oxidation, into SO_3, or sulfuric acid

Like oxygen and the other members of the family, the sulfur atom has six valence electrons, and tends, therefore, to acquire two electrons to complete the octet If it acquires these electrons from an electropositive element (a metal), its valence number becomes −2 This gives the sulfide ion, $S^{=}$ The sulfur atom shares electrons to give it the positive valence numbers of 4 and 6 Because of its tendency to attract electrons, sulfur is an oxidizing agent

7. Uses

Sulfur is used chiefly in the manufacture of sulfuric acid, and also in the vulcanization of rubber (page 308) Some is used in making black gunpowder Sulfur is also used as a fumigant Mixed with lime, it forms a "lime-sulfur" spray that is used as a fungicide Sulfur is used in the manufacture of many useful compounds, including sulfur dioxide, carbon disulfide, sodium thiosulfate, and the sulfide of phosphorus, P_4S_3 It is also used in certain fertilizers to aid in converting rock phosphate, $Ca_3(PO_4)_2$, into more readily soluble compounds that plants



Courtesy of U S Department of Agriculture

Figure 226 A Multiple Nozzle Power Duster Used in a Citrus Fruit Grove for the Control of Citrus Rust Mite

can use It is employed to some extent as an electrical insulator Mixed with sand and heated, it forms an acid-proof cement A substitute for slate is made from sulfur, cement, and asbestos In organic chemistry, sulfur has many uses, especially in the manufacture of certain dyes Medicinally, it is used in treating certain diseases of the skin The early friction matches always contained sulfur and were often called "sulfur matches," but the free element is no longer used for this purpose, sulfides of phosphorus and antimony take its place

HYDROGEN SULFIDE

8. Occurrence

Since many organic materials contain sulfur, usually as a constituent of certain proteins, the decay or destructive distillation of these substances results in the liberation of hydrogen sulfide (H_2S) It is present in the gases evolved when coal is distilled, in gases escaping from volcanoes, and in sewer gas It is the substance largely responsible for the offensive odor of decomposed eggs The waters from so-called sulfur springs also contain hydrogen sulfide and are sometimes regarded as having medicinal value because of certain minerals that they contain in solution, perhaps the foul odor and unpleasant taste, produced by the hydrogen sulfide, convince some who drink it that sulfur water must be a powerful medicine

9 Preparation

Hydrogen sulfide is produced directly from the elements, when hydrogen is passed into boiling sulfur It is usually prepared, however, by the action of dilute hydrochloric or sulfuric acid upon the sulfide of a metal Ferrous sulfide is usually employed

$$FeS + 2\,(H^+ + Cl^-) \longrightarrow (Fe^{++} + 2\,Cl^-) + H_2S\uparrow.$$

This reaction is almost complete because of the slight degree of ionization of hydrogen sulfide, and also because the gas is only moderately soluble. The hydrogen sulfide made in this way is usually not very pure. A better product is made by treating sodium sulfide, which can be prepared in a chemically pure state, with hydrochloric acid. An oxidizing acid, such as HNO_3, cannot be used, because the hydrogen sulfide is oxidized, as rapidly as it is formed, to water and free sulfur or sulfurous acid. The Kipp generator (page 107) is often used in producing the gas for laboratory use. When needed in large quantities it can be purchased in steel cylinders. It is produced, also, by heating solid hydrocarbons — paraffin — with sulfur, which reacts with the hydrogen of the hydrocarbon to form hydrogen sulfide, leaving a residue of free carbon.

10 Properties

Hydrogen sulfide is a colorless gas, which can be condensed to a colorless liquid, boiling at −59.6° and freezing at −83°. It has a sweet, disagreeable taste and a very foul odor. The density of the gas is 1.19, as compared with air. At 15°, one volume of water dissolves a little more than three volumes of hydrogen sulfide. It is very poisonous. Continued inhalation of a very dilute mixture with air produces headache and nausea, and one part in 200 parts of air may be fatal to persons and animals. Inhalation of the gas produces paralysis of the nerve centers that regulate the functioning of the heart and lungs. A little chlorine, largely diluted with air, may be breathed as an antidote.

Chemically, hydrogen sulfide is characterized by the following properties:

(1) It is not very stable. When heated it decomposes into the elements.

$$H_2S \longrightarrow H_2 + S$$

If a cold porcelain dish is held in a flame of burning hydrogen sulfide, a deposit of sulfur condenses upon the surface of the dish. The gas decomposes into hydrogen and sulfur, but the cold dish lowers the temperature of the mixture to a point below the kindling temperature of sulfur.

(2) The gas burns in the air with a blue flame and produces water and sulfur dioxide.

$$2\,H_2S + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,SO_2 + 2\,H_2O$$

If the supply of oxygen is limited, the hydrogen is converted into water, and the sulfur is set free.

$$2\,H_2S + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,S$$

The latter reaction occurs slowly when a solution of hydrogen sulfide is exposed to the air; the sulfur separates, as the hydrogen is converted into water, giving a finely divided solid called *milk of sulfur*. This is the manner in which deposits of sulfur are produced in "sulfur springs."

(3) Hydrogen sulfide is a reducing agent. The following equations show its behavior in this respect.

$$I_2 + H_2S \longrightarrow 2\,(H^+ + I^-) + S$$

$$SO_2 + 2\,H_2S \longrightarrow 2\,H_2O + 3\,S$$

$$\underset{\text{(dilute)}}{2\,(H^+ + NO_3^-)} + 3\,H_2S \longrightarrow 2\,NO + 4\,H_2O + 3\,S$$

$$2\,(Fe^{+++} + 3\,Cl^-) + H_2S \longrightarrow 2\,(Fe^{++} + 2\,Cl^-) + 2\,(H^+ + Cl^-) + S$$

$$\underset{\text{(concentrated)}}{H_2SO_4} + H_2S \longrightarrow S + 2\,H_2O + SO_2$$

(4) Hydrogen sulfide acts upon metals in a manner which is very much like the action of water. When the gas is passed over heated iron filings, hydrogen and Fe_3S_4 (compare with Fe_3O_4) are produced.

$$3\,Fe + 4\,H_2S \longrightarrow Fe_3S_4 + 4\,H_2$$

All of the metals in the electrochemical series down to and including silver readily react with hydrogen sulfide. The black tarnish on silver is produced by the reaction of the metal with this substance.

(5) The aqueous solution of hydrogen sulfide acts as a very weak dibasic acid (page 439), ionizing to form hydrogen, sulfide ($S^{=}$), and hydrosulfide (SH^-) ions. As an acid it is known as *hydrosulfuric* acid. It neutralizes bases to form sulfides and hydrosulfides (Na_2S and $NaSH$).

11 The Sulfides

Many sulfides occur in nature as the ores of metals (page 491). In the laboratory the

metallic sulfides are prepared by the following methods (1) by the neutralization of a hydroxide-base with hydrosulfuric acid, (2) by heating the metals with sulfur, and (3) by the interaction in solution of a salt of the metal and hydrogen sulfide The third method is usually employed to form sulfides that are not readily soluble in water. The sulfides of the alkali metals and of the alkaline earth metals (barium, strontium, calcium, and magnesium) cannot be produced in this manner, because they are soluble, and also because, when formed, they react with water to produce the hydroxides and to release hydrogen sulfide

Although hydrogen sulfide is only slightly ionized, its saturated solution contains a sufficient concentration of sulfide ion to exceed the solubility products of the sulfides of all the other common metals, if their ions are present even in rather small concentrations In the presence of an acid (HCl) the concentration of the hydrogen ion is increased, and consequently the concentration of the sulfide ion is decreased By properly regulating the amount of acid added, the concentration of the sulfide ion may be reduced sufficiently so that only the least soluble sulfides (those having the smallest solubility products) are precipitated from a solution containing all or several of the common metallic ions The sulfides precipitated in the presence of a moderate concentration of HCl are HgS (black), PbS (black), Ag_2S (black), CuS (black), Bi_2S_3 (brown), CdS (yellow), As_2S_3 (yellow), Sb_2S_3 (orange), and SnS_2 (yellow) If these are removed by filtration, and the filtrate is neutralized by the addition of a base, the sulfide ion concentration is increased to a point where another group of sulfides precipitate This group includes FeS (black), ZnS (white), MnS (pink), NiS (black), and CoS (black) Chromium and aluminum ions, if present, are precipitated as hydroxides, because their sulfides are almost completely hydrolyzed

$$Al_2S_3 + 6\,HOH \longrightarrow 2\,Al(OH)_3 \downarrow + 3\,H_2S$$

The common metallic ions are thus separated into three groups

(1) Metals whose sulfides precipitate in acid solution

(2) Metals whose sulfides precipitate in a neutral or alkaline solution but not in an acid solution

(3) Metals not precipitated by hydrogen sulfide

This is the principle that underlies the most commonly used method of separating the cations into small groups for analytical purposes

12. Polysulfides or Persulfides

When aqueous solutions of the hydroxides or sulfides of calcium, ammonium, sodium, and potassium are heated with sulfur, the latter dissolves to form solutions of *persulfides,* sometimes called *polysulfides* The composition of these compounds is not known definitely The lime-sulfur sprays contain polysulfides of calcium, probably CaS_4 and CaS_5 The liquid is red in color Ammonium polysulfide, sometimes called "yellow ammonium sulfide," is usually represented as $(NH_4)_2S_x$ and contains $(NH_4)_2S_2$, $(NH_4)_2S_3$, $(NH_4)_2S_4$, and $(NH_4)_2S_5$

SULFUR DIOXIDE, SULFUROUS ACID, AND THE SULFITES

13 The Oxides of Sulfur

The two important oxides of sulfur are the dioxide, SO_2, and the trioxide, SO_3 The sesquioxide (S_2O_3), which is a blue-green solid, and the heptoxide (S_2O_7), which is a thick liquid, are not important

14 Sulfur Dioxide, Its Preparation

Sulfur dioxide occurs in the gases that escape from volcanoes and in the gases from the combustion of coal, which usually contains some sulfur It is produced by the following general methods

(1) *By burning sulfur or by roasting metallic sulfides,*

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$
$$2\,ZnS + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,ZnO + 2\,SO_2$$

The second of these reactions illustrates the first step in the production of metals from their sulfide ores. Most of the sulfur dioxide used in the manufacture of sulfuric acid is produced by burning sulfur or roasting sulfide ores.

(2) *By the reaction of an acid upon a sulfite.* Small quantities of pure sulfur dioxide may be prepared by treating a sulfite with an acid. Sulfurous acid (H_2SO_3) is formed first, and decomposes into water and sulfur dioxide.

$$(2\ Na^+ + SO_3^{=}) + 2\ (H^+ + Cl^-) \longrightarrow 2\ (Na^+ + Cl^-) + H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 \longrightarrow H_2O + SO_2$$

(3) *By the reduction of sulfuric acid.* Concentrated sulfuric acid reacts with copper and certain other metals to form sulfur dioxide. Copper is oxidized to cupric ions, and sulfuric acid is reduced to sulfurous acid, which then decomposes.

$$Cu + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow (Cu^{++} + SO_4^{=}) + 2\ H_2O + SO_2 \uparrow$$

This reaction is similar to the reaction of sulfur and sulfuric acid and to the reaction which occurs when carbon is treated with hot concentrated sulfuric acid.

$$S + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow 3\ SO_2 \uparrow + 2\ H_2O$$

$$C + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow CO_2 \uparrow + 2\ H_2O + 2\ SO_2 \uparrow$$

15. Sulfurous Acid

A solution of sulfur dioxide in water contains sulfurous acid, H_2SO_3, which produces H^+, HSO_3^-, and in dilute solution, $SO_3^{=}$ ions.

$$H_2O + SO_2 \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \rightleftarrows H^+ + SO_3^{=}$$

When the solution is heated, sulfur dioxide escapes and the reactions indicated above are completed toward the left. If a base, such as NaOH, is added, the reactions go toward the right, giving sodium bisulfite ($Na^+HSO_3^-$) or the normal sulfite ($Na_2^+SO_3^{=}$). Because of the tendency of sulfurous acid and the sulfites to react slightly with oxygen, sulfites usually contain some sulfate. The oxidation of the sulfite ion to sulfate ion is retarded by sugar and glycerine. The acid is known only in solution.

16. Properties of Sulfur Dioxide

Sulfur dioxide is a colorless gas, 2.26 times as heavy as air, and possessing a sharp, irritating odor. It is very soluble in water; at one atmosphere and 0°, 1 volume of water dissolves approximately 80 volumes of the gas. The gas is easily liquefied (critical temp., 157°) in a freezing mixture of ice and salt at atmospheric pressure. The boiling point of the liquid is $-10°$ and the freezing point is about $-73°$. Liquid sulfur dioxide is transported in steel cylinders and even in tank cars.

The chemical properties of sulfur dioxide may be summarized as follows.

(1) It acts as an oxidizing agent. This is a property of minor importance and is illustrated by the action of SO_2 upon H_2S.

$$SO_2 + 2\ H_2S \longrightarrow 2\ H_2O + 3\ S.$$

(2) Sulfur dioxide is an active reducing agent. It is oxidized by such substances as $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3, and even oxygen itself, to sulfuric acid. The reaction with oxygen is very slow unless it is catalyzed (page 499). In aqueous solutions the reducing agent is sulfurous acid (H_2SO_3), which is oxidized to sulfuric acid.

(3) Sulfur dioxide acts upon many kinds of colored substances to change them into colorless compounds. For some substances bleaching results from the action of sulfur dioxide or sulfurous acid as a reducing agent, but for others it is produced by the direct combination of sulfur dioxide and the colored substances to form rather unstable addition compounds. These compounds may decompose slowly and change back into the original substances when the bleached materials are exposed to sunlight. Newspapers and straw hats may turn yellow after a time, because both wood-pulp and straw are bleached by sulfur dioxide or by substances derived from it.

(4) With chlorine, sulfur dioxide forms sulfuryl chloride, SO_2Cl_2. This compound is in a sense typical of the addition compounds that sulfur dioxide forms with many substances.

17 Uses of Sulfur Dioxide, Sulfurous Acid, and Sulfites

The most important use of sulfur dioxide is in the manufacture of sulfuric acid, in making this acid, sulfur is first burned to form sulfur dioxide Large quantities are used, also, to bleach paper-making materials and wool, silk, and straw, for wool and silk cannot be bleached with chlorine (page 367) Dried fruits, canned corn, molasses, and wines are sometimes treated with sulfur dioxide for the purpose either of bleaching them or of preserving them against bacterial action, it prevents fermentation and discoloration caused by growth of molds during the drying of fruits such as peaches, apples, and apricots Sulfur dioxide was once used as a fumigant and disinfectant, but for this purpose it has been displaced largely by formaldehyde

The action of sodium bisulfite as an antichlor has already been discussed (page 387) Calcium bisulfite, $Ca(HSO_3)_2$, is extensively used in preparing wood-pulp for the manufacture of paper This substance is prepared by the action of sulfur dioxide upon calcium hydroxide, limestone (calcium carbonate), or dolomite (calcium and magnesium carbonate) Its use in the preparation of wood-pulp depends upon its ability to dissolve *lignin*, a substance which holds together the wood fibers The material prepared by heating wood chips with a solution of the bisulfite is used in making the cheaper grades of paper

SULFUR TRIOXIDE AND SULFURIC ACID

18 Sulfur Trioxide

This substance is a colorless liquid, which freezes at 17° and boils at 45° The liquid is transformed above the freezing point, and in the presence of small quantities of water, into silky, white crystals

Sulfur trioxide acts as an oxidizing agent, but only with very active reducing agents In moist air it forms a cloud consisting of tiny droplets of sulfuric acid With water it reacts vigorously to form sulfuric acid, of which it is the anhydride

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 21{,}300 \text{ calories}$$

For this reason, SO_3 is a powerful dehydrating agent It dissolves in 100 per cent sulfuric acid to form *pyrosulfuric*, or fuming sulfuric, acid

$$H_2SO_4 + SO_3 \longrightarrow H_2S_2O_7$$

Sulfur trioxide is produced by the reaction of sulfur dioxide with oxygen

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,SO_3$$

The reaction is reversible, and since it is rather strongly exothermic, it is not favored by high temperatures Even at 400°, however, 98 per cent of the dioxide is converted into the trioxide The reaction is very slow unless catalyzed by finely divided platinum or some other material (page 503) The platinum catalyst may be prepared by dipping asbestos fibers in a solution of chloro-

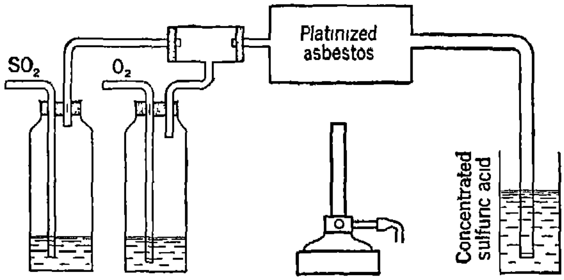


Figure 227 Laboratory Method for Producing Sulfur Trioxide and Sulfuric Acid

platinic acid (H_2PtCl_6) and heating them in a flame. The platinum compound decomposes, leaving very finely divided platinum scattered throughout the mass of asbestos. The sulfur dioxide must be carefully purified, since the platinum catalyst is easily poisoned by compounds of arsenic and other substances that are likely to be present, especially if the sulfur dioxide is prepared by roasting sulfides or pyrites (FeS_2). The temperature employed is 400°–450°, and about 95 per cent of the sulfur dioxide is converted into the trioxide. This process may be carried out in the laboratory by passing a mixture containing equal volumes of sulfur dioxide and oxygen through concentrated sulfuric acid, which dries them, and then over hot platinized asbestos in a hard glass tube (Figure 227). The sulfur trioxide which escapes from the end of the tube may be collected by condensation in a receiver cooled by a freezing mixture, or it can be dissolved in concentrated sulfuric acid.

SULFURIC ACID

Sulfuric acid was known to the later alchemists. It was prepared by Basil Valentine and Glauber by the distillation of certain metallic sulfates. Commercially, it was first prepared about 1746, by a process that was the forerunner of the present lead-chamber process. A mixture of sulfur and saltpeter (KNO_3) was heated in a glass globe which also contained air and water vapor. The sulfur was oxidized to sulfur dioxide, and the oxides (NO and NO_2) of nitrogen were released. These gases then reacted with oxygen and water to form sulfuric acid.

Sulfuric acid has a more extensive industrial use than any other manufactured compound. It is by far the most widely used acid. The annual consumption in the United States fluctuates widely, but the normal amount is above 10 million tons of 62 per cent acid. During the depression year of 1932, only 4,330,000 tons were consumed. During World War II, the annual production rose to about 10,000,000 tons. So important is this substance that the amount of it produced from year to year is a very good index of industrial prosperity.

19. Physical Properties

The anhydrous (100 per cent) sulfuric acid (or hydrogen sulfate) is a colorless, heavy, "oily" liquid, sometimes called *oil of vitriol*. Certain metallic sulfates are sometimes called *vitriols*; cupric sulfate is blue vitriol, and ferrous sulfate is green vitriol. Sulfuric acid was once obtained by distilling green vitriol and sand.

The specific gravity of 100 per cent sulfuric acid, or hydrogen sulfate, is 1.834 at 18°. When heated to about 150°, it begins to decompose, evolving water and sulfur trioxide which recombine as they cool to form fumes consisting of droplets of sulfuric acid; the decomposition at this temperature is slow and does not become pronounced until the acid is heated to about 340°. The ordinary concentrated acid of commerce contains from 93 to 95 per cent of H_2SO_4 and has a specific gravity of about 1.83. Crystals of the pure compound form at a low temperature. These melt at 10.5°. Hydrogen sulfate mixes with water in all proportions, forming solutions of sulfuric acid of different concentrations. When the concentrated acid is poured into water much heat is liberated, indicating that the acid reacts with water to form hydrates.

20. Production

Sulfuric acid is produced for commercial purposes by the *contact* process or by the *lead-chamber* process. Each of these has certain advantages and disadvantages.

21. The Lead-Chamber Process

This process is shown in Figure 228. The materials used consist of the following substances: sulfur or pyrites (FeS_2), which is burned to form sulfur dioxide, the oxides of nitrogen, $N_2O_3 \rightleftarrows NO + NO_2$; air which supplies oxygen; and water or steam. The

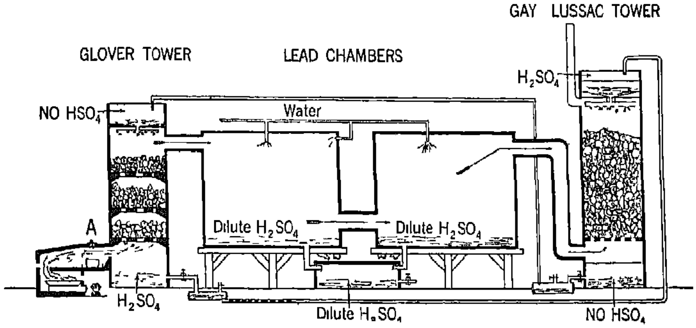


Figure 228 Lead-Chamber Plant for the Production of Sulfuric Acid
A is the "niter pot"

process is an old one; it was first used in 1746 For more than one hundred years it provided almost all of the world's supply of the acid, and even yet it competes fairly successfully with the contact process as regards the quantity produced The lead-chamber process consists of several steps, which we shall describe separately

(1) *The Sulfur Burners* Iron pyrites or sulfur is burned in a furnace, kiln, or burner A large excess of air not only provides oxygen to form sulfur dioxide but leaves a surplus for later reactions in the lead chambers

(2) The sulfur dioxide and the excess of air are next passed over the "niter pot" (*A*) Nitric acid, which is contained in *A*, or is made here by the reaction of H_2SO_4 with $NaNO_3$, volatilizes and is reduced by the sulfur dioxide, forming NO and NO_2

$$2\,HNO_3 + 2\,SO_2 + H_2O \longrightarrow 2\,H_2SO_4 + NO + NO_2$$

The oxides of nitrogen may also be produced by oxidizing ammonia catalytically, these oxides may be introduced directly into the lead chambers More air may be admitted at *A* if necessary

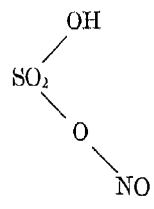
(3) The gases next pass into the Glover tower, described in (6) below The function of this tower cannot be explained until we have first considered the reactions described in (4) and (5)

(4) *The Lead Chambers* The mixture containing sulfur dioxide, air, and the oxides of nitrogen is allowed to enter the lead chambers, where the principal reactions of the process occur A spray of water or steam is added here The chambers are huge rooms, lined with sheet lead, and approximately 100 × 40 × 40 feet in size From three to five chambers may be used in a plant, the first in the series is usually the largest In the recently constructed plants smaller chambers are built In some, circular towers are used instead of the lead rooms The ultimate changes which occur here may be represented by the following equations

$$NO_2 + SO_2 \longrightarrow SO_3 + NO$$
$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$
$$2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2.$$

The actual reactions are considerably more complicated than these simple equations indicate The generally accepted reactions can be described as follows

(1) $2\,SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O \longrightarrow$



If the quantity of water in the chambers is limited white crystals of *nitrosyl sulfuric acid*, the product of this reaction, may be formed, these are called *chamber crystals* The structural formulas shown below for nitrosyl sulfuric acid and for sulfuric acid explain the difference between the two acids

sulfuric acid	nitrosyl sulfuric acid
O H O S O H O	O O N O S O H O

In the presence of the required amount of water, the second reaction occurs, forming sulfuric acid, and liberating the oxides of nitrogen

$$(2)\ 2\ (HO - SO_2 - O - NO) + H_2O \longrightarrow 2\ H_2SO_4 + NO + NO_2$$

The oxides of nitrogen pass out of the chambers into the Gay-Lussac tower The sulfuric acid solution (60-70 per cent) collects in the bottom of the chambers and is drained into a reservoir A more concentrated acid cannot be produced in the chambers because it would attack the lead walls

(5) *The Gay-Lussac Tower* The function of this tower is that of a chimney in helping to move the gases through the chambers and, more important, the recovery of the oxides of nitrogen, which are too valuable to be allowed to escape into the air They must be returned to the process to be used over and over again The gases escaping from the last chamber pass in at the bottom of the Gay-Lussac tower They pass upward through tile or flint chips over which concentrated sulfuric acid is sprayed As the acid comes into contact with the escaping gases, the following reaction occurs

$$2\ H_2SO_4 + NO + NO_2 \longrightarrow \underset{\text{nitrosyl sulfuric acid}}{2\ (HO - SO_2 - O - NO)} + H_2O$$

The concentrated acid, containing also the nitrosyl sulfuric acid, is drained into the reservoir at the bottom of the Gay-Lussac tower From here it is forced (under air pressure) to the top of the Glover tower

(6) *The Glover Tower* The acid from the bottom of the Gay-Lussac tower is forced by pressure to the top of the Glover tower, where it is sprayed over tile and comes into contact with the hot ascending gases from the sulfur burners It is also diluted by the addition of dilute sulfuric acid Under the influence of the heat of the hot gases from the sulfur burner, and also because of the water which is present in the diluted mixture, the reaction that occurred in the Gay-Lussac tower is reversed (See equation (2), above) The oxides of nitrogen are thus set free once again to begin a new trip through the lead chambers While passing over the heated tile of the Glover tower, the acid is once more concentrated It is this acid, from the bottom of the Glover tower, that is forced to the top of the Gay-Lussac tower, there to be used in absorbing once again the oxides of nitrogen Because there are some unavoidable losses, some additional oxides of nitrogen must be introduced into the process continuously, but this amount is small as compared with the quantity in use at any one time in the chambers

22. Concentration of Chamber Acid

The acid made in the lead chambers is used directly for some purposes, such as the manufacture of soluble phosphate fertilizers from rock phosphate, but to prepare the more concentrated solutions used in other industries, chamber acid must be evaporated This process may be carried out in lead pans, placed on top of the sulfur burners, but the concentration in lead cannot be carried beyond 77 per cent of H_2SO_4, since stronger acid dissolves the layer of lead sulfate that forms on the pans and protects them against the action of the acid The solution can be further concentrated (to about 94 per cent) in vessels made of glass, porcelain, platinum, silica, or acid-resisting Duriron (iron-silicon) The vessels containing the acid may be placed on the terraced cover of an inclined flue The dilute acid flows continuously into the top vessel, and then overflows from one vessel into the next Since the temperature of each basin into which the acid flows is higher than that of the one above, the acid is exposed to a higher and higher temperature as it descends and becomes more concentrated Concentration can also be effected by allowing the dilute acid to flow over bricks or tile in a tower in which hot gases are passed upward Commercial concentrated acid is distilled from glass containers to give the chemically pure acid (98 per cent)

23. The Contact Process

The different parts of the plant used in manufacturing sulfuric acid by the contact process are shown in Figure 229 The reaction involved is

$$2\ SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\ SO_3 + 44{,}400 \text{ calories}$$

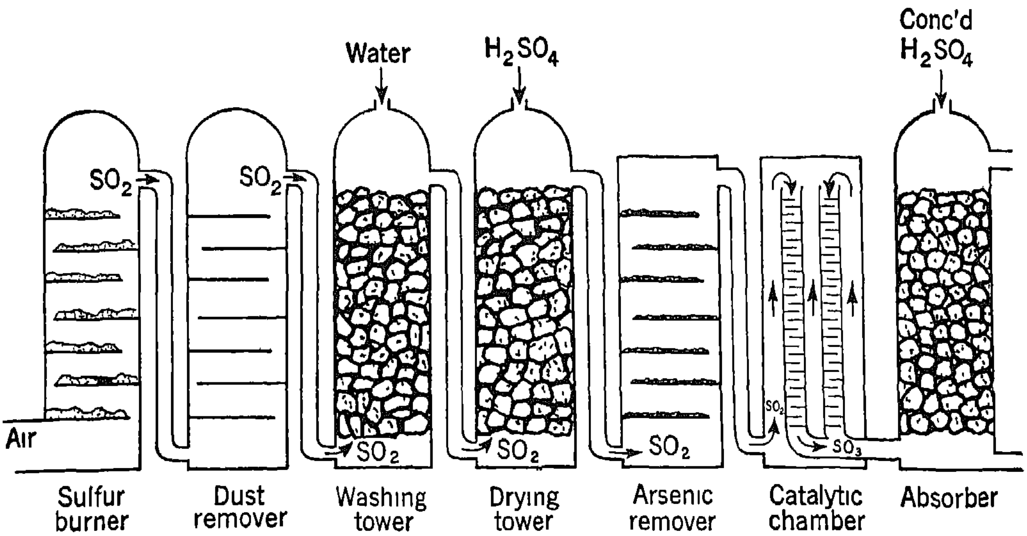


Figure 229 Diagram of a Contact Plant for the Manufacture of Sulfuric Acid
The sulfur burner shown uses sulfur or pyrite In some burners fused sulfur is forced under pressure into the burner along with a blast of air

Because this reaction is extremely slow, it must be catalyzed High temperatures must be avoided because the reaction is exothermic The catalyst first used was platinum, prepared as described on page 499, or by a similar process in which the platinum was deposited on crystals of magnesium sulfate instead of on asbestos Ferric oxide, with which cupric oxide is mixed, and mixtures containing vanadium pentoxide (V_2O_5) have been found to be very effective, and in some respects they are more desirable than platinum because they are not so easily poisoned The sulfur dioxide must be very carefully purified to remove impurities, especially compounds of arsenic, which act as poisons

In the usual operation of a contact plant, liquid sulfur is forced into the burner and is burned in a blast of dry air The gases resulting from the combustion of sulfur pass through a dust remover, and then through a scrubber where they are washed with concentrated sulfuric acid The acid removes many of the impurities and dries the sulfur dioxide by extracting the water vapor. In order to remove any sulfuric acid that may be mixed with the gases, they are passed through a thick layer of coke The gases now contain sulfur dioxide, oxygen, and nitrogen They next enter the chamber that contains the catalyst, where sulfur dioxide reacts with oxygen to form sulfur trioxide This reaction liberates considerable heat, and unless this heat is removed, the temperature rises to a point that is unfavorable to the reaction In order, therefore, that the reaction chamber may be cooled, the gases as they enter are first passed over the tubes that contain the catalyst before they enter these tubes and come into contact with the catalyzing materials The temperature in the containers in which the reaction occurs must be kept fairly constant at 400°–450°

From the reaction chamber, the gases (which now contain sulfur trioxide, oxygen, and nitrogen) pass into the absorber Here they pass up over tile or broken stoneware and are met by 97–98 per cent sulfuric acid which is introduced at the top Unless the solution is diluted, pyrosulfuric acid, sometimes called *oleum* or *fuming sulfuric acid,* is produced, but it is possible to regulate the concentration by adding water to the solution as the trioxide is absorbed Sulfur trioxide cannot be absorbed in water, be-

cause it forms a fog of small droplets that passes through the water without dissolving

24 Comparison of the Contact and Lead-Chamber Processes

The contact process produces any concentration of sulfuric acid from oleum to a very dilute solution Chamber acid, on the other hand, to give the stronger solutions, must be concentrated by a difficult and tedious process of evaporation The acid from a lead-chamber plant usually contains more impurities in the form of dissolved lead sulfate, oxides of nitrogen, and compounds of iron, arsenic, and other metals, than does that from the contact process Nevertheless, the chamber process is still used extensively in the production of ordinary commercial "oil of vitriol," which is much in demand for the manufacture of ammonium sulfate and phosphate fertilizers, this use calls for almost one third of the acid produced annually in the United States The contact process requires more nearly pure sulfur dioxide than the lead-chamber process, because many impurities act as poisons to the catalyst, especially if platinum is used. This fact requires that pure sulfur be used as the source of sulfur dioxide in the contact process, while the lead-chamber process can be used to advantage with other sources of sulfur, such as iron pyrites, FeS_2, that give a mixture of gases, when burned, that would poison a contact catalyst

25 The Chemical Properties of Sulfuric Acid

An aqueous solution of sulfuric acid has the properties of a moderately strong, dibasic acid If dilute, the solution reacts with metals above hydrogen in the electrochemical series to liberate hydrogen, but a concentrated solution reacts as an oxidizing agent with many metals both above and below hydrogen, forming sulfates and usually lib-

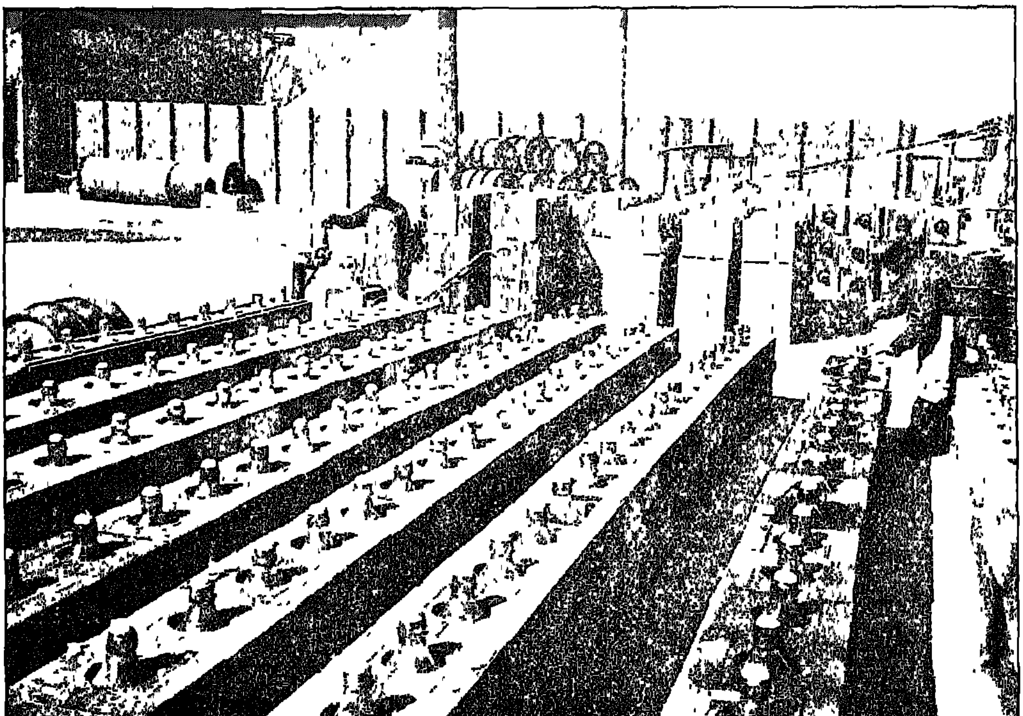


Figure 230 Filling Carboys with Acid
The acid supplied for laboratory uses is usually shipped in carboys

erating sulfur dioxide The moderately dilute solution is a good conductor of the electric current, liberates carbon dioxide from carbonates, sulfur dioxide from sulfites, and hydrogen sulfide from sulfides, and reacts with the oxides and hydroxides of metals to form normal sulfates or bisulfates

Concentrated sulfuric acid acts less rapidly upon metals to displace hydrogen than the dilute acid This difference is caused by the smaller degree of ionization of the concentrated acid, and also by the slight solubilities of the sulfates of some of the metals in concentrated solutions of the acid, if the sulfate that first forms does not dissolve, it may cover the metal, thus preventing further action It should be noted, however, that some metals — lead, for example — dissolve more readily in concentrated acid than in dilute, because their sulfates are more soluble in the solutions containing higher concentrations of acids It is this condition that limits the concentration of acid made directly by the lead-chamber process (page 502)

The concentrated acid is an active oxidizing agent when heated The reactions with carbon, sulfur, and copper (page 498) and with HI (page 347) are examples of its oxidizing action The action of the acid in liberating volatile acids from their salts has been illustrated in the manufacture of hydrochloric (page 345) and nitric (page 481) acids

Because of its vigorous reaction with water to form several hydrates, of which $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (or $SO_3 \cdot 2\,H_2O$) is the most important, concentrated sulfuric acid is an efficient drying agent for gases that do not react with it It also removes the elements of water (hydrogen and oxygen) from certain compounds containing them This effect is especially pronounced if the compounds contain the two elements in the same proportion in which they occur in water Paper, cotton, and wood, which consist essentially of cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_x$, are charred by sulfuric acid because they are dehydrated by it Sugar, $C_{12}H_{22}O_{11}$, is likewise dehydrated, leaving a charred mass of carbon

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 11\,H_2SO_4 \longrightarrow 12\,C + 11\,H_2SO_4 \cdot H_2O$$

26 Uses of Sulfuric Acid

Many industries use vast quantities of this acid Some of the more important uses are described briefly below, the figures given indicate the number of tons of 62 per cent acid used for each purpose, or in each industry, for each of two years preceding World War II During time of war, of course, the use of sulfuric acid in those industries engaged in manufacturing munitions increases tremendously, while the use in other strictly peacetime industries is likely to decrease below normal consumption

(1) Manufacture of fertilizer 2,447,000 — 1,970,000 The acid is used to produce ammonium sulfate and soluble phosphate fertilizers

(2) Refining of petroleum 1,420,000 — 1,100,000 The acid is used to remove impurities from different petroleum products, such as gasoline and kerosene, the impurities, if not removed, would give the products a dark color, an unpleasant odor, and would cause deposits of waxy materials to form when the products were used as fuels or lubricants

(3) Manufacture of chemicals 820,000 — 985,000 This includes the production of hydrochloric acid and nitric acid, the sulfates of the metals, such as aluminum sulfate, alum, cupric sulfate, and ferrous sulfate, and many other substances, such as sodium carbonate and ether.

(4) Manufacture of dyes and drugs 800,000 — 770,000 These products include different substances made from coal and coal tar products

(5) Pickling of steel 660,000 — 700,000 Before steel is coated with enamel, tin, or zinc (galvanized), the surface is cleaned of iron rust by dipping the metal into a "pickling bath" of acid

(6) Metallurgical uses 560,000 — 600,000 Certain metals, such as zinc and copper, are produced or purified by the electrolysis of solutions of their sulfates. To purify crude copper, an impure anode and a pure copper cathode are placed in a bath of sulfuric acid.

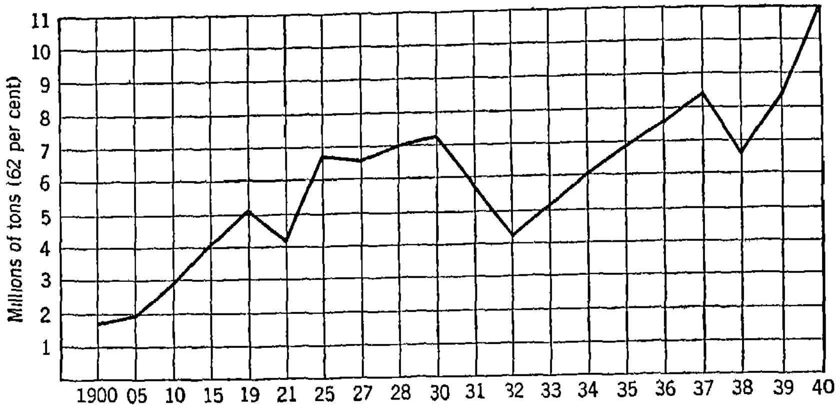


Figure 231 Annual Production of Sulfuric Acid

(7) Paints and pigments 200,000 — 450,000

(8) Explosives 177,000 — 220,000 Sulfuric acid is used to take up the water resulting from the reaction between nitric acid and glycerine, cellulose, toluene, phenol, or other organic compounds

(9) Nitrocellulose products, textiles, storage batteries, and other uses 408,000 — 825,000

27 Other Acids of Sulfur

(1) *Pyrosulfuric Acid.* This acid is a solid ($H_2S_2O_7$). Fuming sulfuric acid contains pyrosulfuric acid dissolved in H_2SO_4 The salts of the acid are made by heating bisulfates

$$2\,NaHSO_4 \longrightarrow Na_2S_2O_7 + H_2O$$

Hence, the prefix *pyro* which signifies *fire*

(2) *Thiosulfuric acid* This is an unstable acid ($H_2S_2O_3$) and is unknown in the free state The sodium salt of this acid, $Na_2S_2O_3$, commonly called "hypo" by photographers, has been described on page 387 This is the only very important salt of the acid The additional sulfur atom in the thiosulfate radical has a negative valence of 2 and may be regarded as replacing one oxygen atom in the sulfate radical ($SO_3S^{=}$)

(3) *Persulfuric acid* When moderately concentrated sulfuric acid is electrolyzed the following reaction, producing persulfuric acid, occurs at the anode

$$2\,HSO_4^- \longrightarrow H_2S_2O_8 + 2 \text{ electrons}$$

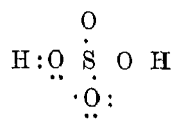
The electrons responsible for the negative charge of the bisulfate ions are removed by the anode when these ions are discharged The salts of the acid can also be prepared by electrolysis, thus, $K_2S_2O_8$ is formed by electrolyzing a solution of potassium bisulfate. These salts are vigorous oxidizing agents Their aqueous solutions slowly decompose, liberating oxygen and forming the bisulfate When distilled under greatly reduced pressure, solutions of the acid or of ammonium persulfate form hydrogen peroxide (page 186)

$$H_2S_2O_8 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,H_2SO_4 + H_2O_2$$

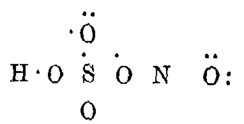
(4) *Polythionic acids*, such as $H_2S_3O_6$, $H_2S_4O_6$, and $H_2S_5O_6$, are also known They are produced by reactions between hydrogen sulfide and sulfur dioxide in water, and are called trithionic, tetrathionic, and pentathionic acid, respectively Their structures depend upon the ability of sulfur atoms to unite with each other by sharing electrons and upon the replacement of oxygen by sulfur in the sulfate radical (See structural formulas below)

28 The Structural Formulas of Sulfuric Acid and Other Acids of Sulfur

Sulfuric acid is sometimes represented by the formula $SO_2(OH)_2$ This may be further analyzed by writing the electronic formula,

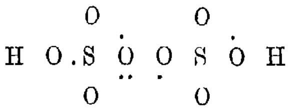


Nitrosyl sulfuric acid is

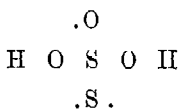


Other electronic formulas, shown below, represent the hypothetical structures of molecules of other compounds of a more or less complex nature.

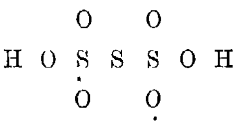
Persulfuric acid:



Thiosulfuric acid



Polythionic acids (trithionic)



29. Selenium and Tellurium

Selenium was discovered by Berzelius in 1817 The name of the element was derived from a Greek word meaning *the moon* Selenium, which is closely related to sulfur, is found as the free element or in the combined state in free sulfur, in iron pyrites, and in certain sulfides A common source is the dust that collects in the flues of pyrite burners It is also obtained in the electrolytic purification of copper, nickel, and other metals that occur as sulfide ores Its most familiar allotropic forms are red (amorphous) and gray (metallic) selenium The latter conducts the electric current, and its conductivity depends upon the intensity of the light to which it is exposed For this reason, it is used to regulate the flow of current in electric circuits that operate different devices, to measure the intensity of the light from stars, and for other similar purposes It is also used to make colorless glass, which otherwise would have a slight green color due to the presence of ferrous (Fe^{++}) compounds It may be used in larger amounts to make red glass Selenium is also used in the manufacture of current rectifiers, pigments, ceramics, rubber articles, and in alloys of copper and in some stainless steels

Tellurium was discovered by Reichenstein and Kloproth about 1800, the name of the element signifies "the earth" It occurs in small amounts in nature as the free element and in the combined state The most widely distributed compounds of tellurium are those in which the element is combined with gold, lead, and silver These compounds are called *tellurides*

Tellurium is usually obtained in the sludge which collects at the anode when copper and lead are purified electrolytically It is much more metallic in appearance than either sulfur or selenium Uses for it are in demand, since it is an abundant by-product of copper and lead refining Some is used to make easily machined alloys of copper, and its addition to lead makes that metal more resistant and durable when used, for example, in the lead-chamber process It is also used to improve the physical properties of rubber, and it may be added to cast iron in order to produce a wear-resistant surface

The relationships of sulfur, selenium, and tellurium are best seen by a comparison of their compounds (Table 28) Metallic properties, melting point, boiling point, and other corresponding properties increase from sulfur to selenium to tellurium The properties of tellurium are somewhat metallic in character, and its compounds are more like those of metals than the compounds of either sulfur or selenium Tellurous acid is somewhat basic (as well as feebly acid) in character, while telluric acid is too weak to cause changes in the colors of indicators

Selenium dioxide, SeO_2, is used as an oxidizing agent in the production of several important organic compounds Compounds of both selenium and tellurium with certain metals, as well as selenium and tellurium themselves, can be used as catalysts for several reactions, the elements, for example,

TABLE 28

Comparison of Sulfur, Selenium, Tellurium, and Their Compounds

	Sulfur	Selenium	Tellurium
Element	Melting point, 114.5° Boiling point, 444.5° Non-metallic	Melting point, 688° Boiling point, 220° Chiefly non-metallic	Melting point, 450° Boiling point, 1390° Non-metallic but shows many metallic tendencies semi-metallic in appearance
Hydrides	H_2S Most stable Weakest reducing agent	H_2Se	H_2Te Least stable Strongest reducing agent
Compounds with metals	Sulfides (Na_2S)	Selenides (CuSe)	Tellurides (CuTe)
Halogen compounds	SF_6, S_2Cl_2, SCl_2, SCl_4, S_2Br_2, $SOCl_2$ Hydrolyze	SeF_6, Se_2Cl_2, $SeCl_4$, Se_2Br_2, $SeBr_4$, SeI_4, Se_2I_2, $SeOCl_2$ Hydrolyze	TeF_6, $TeCl_2$, $TeCl_4$, $TeBr_4$, $TeBr_2$, TeI_4, TeI_2, $TeOCl_2$ Hydrolyze
Oxides	S_2O_3, SO_2, SO_3, S_2O_7	SeO_2	TeO, TeO_2, TeO_3
Acids	Sulfurous, H_2SO_3 (reducing agent) Sulfuric, H_2SO_4 (oxidizing agent) Hyposulfurous, $H_2S_2O_4$ Thiosulfuric, $H_2S_2O_3$ Dithionic, $H_2S_2O_6$ Pyrosulfuric, $H_2S_2O_7$ Persulfuric, $H_2S_2O_8$	Selenous, H_2SeO_3 (oxidizing agent) Selenic, H_2SeO_4 (powerful oxidizing agent)	Tellurous, H_2TeO_3 (fair oxidizing agent) Telluric, H_6TeO_6, H_2TeO_4 (powerful oxidizing agent)
		(Both H_2SeO_3 and H_2TeO_3 are weaker reducing agents than H_2SO_3.) Tendency to form complex acids, such as dithionic acid, decreases	
Salts	Sulfites, Na_2SO_3 Sulfates, Na_2SO_4 (Also acid salts) Sulfides and acid sulfides Also salts of more complex acids such as thiosulfates.	Selenites, Na_2SeO_3 (H_2SeO_3 reacts with boiling HBr to form $SeBr_4$. This shows the slightly basic character of the substance.) Selenates, Na_2SeO_4	Tellurites, Na_2TeO_3 H_2TeO_3 acts as base ($TeO(OH)_2$), forming telluryl salts, as $TeOCl_2$ Also neutralizes HI, acting as $Te(OH)_4$ to form iodide, TeI_4 Tellurates, Ag_6TeO_6, Ag_2TeO_4

act as catalysts in the hardening of fats (page 116). Some applications of the elements or their compounds that have been more recently investigated include their possible uses in lubricants (as anti-oxidants), in insecticides, in certain drugs, in dyes, in toning photographs, and in anti-knock gasolines.

Although frequently considered as among the rarer elements, almost 1,000,000 pounds of selenium and 200,000 pounds of tellurium are recovered, normally, each year.

Review Exercises

1 How was the molecular formula of sulfur vapor shown to be S_8?

2 Compare and contrast sulfur and oxygen as members of the same family of elements

3 Suggest a method of preparing sulfur from each of the following hydrogen sulfide, sulfuric acid, sodium sulfite, sodium sulfate

4 Write equations which show the ionization of hydrosulfuric acid in two steps Write equations which show other properties of hydrogen sulfide

5 Write ionic equations for the following reactions

(a) $CuSO_4 + H_2S \longrightarrow$
(b) $Na_2S + HOH \longrightarrow$

6 Suggest a reason for using chlorine as an antidote for hydrogen sulfide in cases of poisoning produced by the latter

7 Write an equation using the valence-change or electron-transfer method of balancing to show the oxidation of H_2S in a solution containing HCl and $K_2Cr_2O_7$ Chromium is reduced to Cr^{+++}

8 How many liters of SO_2 under standard conditions can be prepared by burning the hydrogen sulfide produced by the reaction 100 g of FeS with HCl?

9 How many milliliters of H_2S (under standard conditions) will be required to precipitate completely the copper in 100 ml of 1 N cupric sulfate solution?

10 For what reasons is sulfur classed as a nonmetallic element?

11 Summarize the principal occurrences, physical forms, and uses of sulfur

12 Starting with a sample of galena (PbS) show how you would prepare in succession the following substances sulfur dioxide, sodium sulfite, sodium thiosulfate, sulfur

13 How would you prepare a solution of calcium bisulfite? Show by an equation how this substance reacts with hydrochloric acid

14 Write equations to show how dilute sulfuric acid solution reacts with the following substances sodium sulfide, sodium carbonate, aluminum, sodium hydroxide

15 Compare the properties of sulfurous and sulfuric acids.

16 What weight of sulfur must be burned to form 10 liters of normal sulfuric acid solution? Assume that SO_2 is completely converted into H_2SO_4

17 Explain the function of each part of a lead-chamber sulfuric acid plant

18 What conditions are most desirable in carrying out the following reaction?

$$2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3 + 44{,}400 \text{ calories.}$$

What would be the advantage and the disadvantage of using pure oxygen instead of air?

19 Explain the nature of the reactions which occur in each of the following cases (1) when sulfuric acid is used as a dehydrating agent, (2) when concentrated sulfuric acid acts upon carbon, (3) when concentrated sulfuric acid is dissolved in water, (4) when concentrated sulfuric acid reacts with sodium nitrate, (5) when a dilute sulfuric acid solution has added to it a solution of barium chloride

20 Starting with sulfur state how you would prepare the following substances in succession ferrous sulfide, hydrogen sulfide, sulfur dioxide, sulfuric acid, sodium sulfate, sodium bisulfate, sodium sulfate

21 Ten grams of a sample of commercial sulfuric acid was mixed with 500 ml of water A 25 ml sample of this solution was titrated against 0 1 normal NaOH solution, and 50 ml of the solution of the base was required to neutralize it What was the weight of H_2SO_4 in the original sample?

22 How is sulfuric acid used in the fertilizer industry? Why is it used in preference to HCl or H_3PO_4 in this industry?

23 How is sulfuric acid used in the manufacture of explosives? What properties of the substance make it suitable for this use?

24 Why is sulfuric acid used, instead of some other acid, in liberating HCl from chlorides and HNO_3 from nitrates?

25 Gypsum is a very abundant substance in nature Why is it not used in the production of sulfuric acid? Suggest a scheme that might be used to convert gypsum into sulfuric acid

26 How would you determine whether a sample

of a given substance was sodium sulfite or sodium sulfate?

27 Give examples of the polythionic acids Why is $H_2S_2O_3$ called thiosulfuric instead of thiosulfurous acid?

28 Identity the following pyrosulfuric acid, oil of vitriol, nitrosyl sulfuric acid, plastic sulfur, roll sulfur, persulfuric acid, sulfurous acid, hydrogen telluride, selenic acid, hydrogen tellurite

29. Ten grams of sulfur is converted into ferrous sulfide, which is then treated with hydrochloric acid What volume of hydrogen sulfide can be produced under standard conditions? Is it necessary to know or to calculate the weight of iron or of ferrous sulfide? Explain

30 What is the maximum quantity of sulfur that can be produced from 64 g of sulfur dioxide and 68 g of hydrogen sulfide when these two substances react to form sulfur and water?

31 Approximately what standard volume of air is required to produce one ton of sulfuric acid from sulfur by the contact process?

32 If 70,920 calories are liberated by burning one gram-atomic weight of sulfur in air to produce sulfur dioxide, what quantity of heat is liberated in the formation of 1 kilogram of sulfuric acid (100 per cent) from sulfur, oxygen, and water? (The answer will be approximate only, because the heat liberated depends to some extent upon the temperature at which the reaction occurs)

References for Further Reading

Clarke, *Marvels of Modern Chemistry*, chap. XIV

Cushman, A S, *Chemistry and Civilization*, chap III

Foster, W, *Romance of Chemistry*, chap XII

Howe, H E, *Chemistry in Industry*, vol I, chaps VIII, XV, XVII, and XVIII, vol II, chap VII

Rogers, A., *Manual of Industrial Chemistry*, chaps IV and V

Selenium and Tellurium *Ind and Eng Chem*, **34**, 899 (1942).

Sulfur *Ind and Eng Chem*, **4**, 131 (1912), **16**, 1026 (1924), **30**, 740 (1938), *Chem and Met Eng*, **37**, 668 (1930), **39**, 392 (1932), **40**, 454 (1933), **41**, 116 (1934), **48**, 104 (1941), *J Chem Ed*, **6**, 129, 138 (1929), **7**, 1384 (1930), **8**, 1631 (1931), **12**, 17, 83, 121 (1935), **17**, 473 (1940)

Sulfur Dioxide *Ind. and Eng. Chem*, **24**, 626, 862 (1932), **27**, 587 (1935), **29**, 1396 (1937), **32**, 73, 910 (1940), **34**, 767 (1942)

Sulfuric Acid *Ind and Eng Chem*, **21**, 417 (1929), **24**, 717 (1932), *Chem and Met Eng*, **18**, 83 (1917), **19**, 404 (1918), **29**, 755, 885 (1923), **30**, 829 (1924), **38**, 330 (1931), **43**, 301 (1936), **44**, 376 (1937), **45**, 22 (1938), **46**, 478 (1939), *J Chem Ed*, **3**, 1083 (1926), **6**, 129 (1929)

U.S Bureau of Mines, *Sulfur* Information Circular 6329, Washington, D C

33

OTHER ELEMENTS OF THE NITROGEN FAMILY

There is no certain way of arriving at any competent knowledge except by experiment

ROGER BACON

1. Introduction

The family of elements of which nitrogen is a member occurs in the B division of group five These elements, in addition to nitrogen, are phosphorus, arsenic, antimony, and bismuth The atoms of each element have five electrons in their outermost group, and consequently exhibit a maximum positive valence number of 5 The negative valence number is 3 The metallic properties increase toward bismuth, which is more like a metal than a non-metal The most important compounds of bismuth are salts, such as bismuth nitrate, $Bi(NO_3)_3$, in which it has a positive electrovalence and exists as a positive ion, Bi^{+++}, just as sodium does in its compounds Nitrogen, on the other hand, at the top of the group is a non-metallic element in every sense

The similarities and also some of the differences between the members of this family will be apparent as each is discussed in its turn It may be well, however, to show the family relationships by forming a list of some of their compounds (see Table 29) We shall not attempt, at this time, to make this list complete

From top to bottom of the different columns in Table 29 the following variations occur

(1) The hydrides (NH_3, etc) become less stable

(2) The chlorides are less completely hydrolyzed NCl_3 is extremely unstable

(3) The oxides and hydroxides (or oxygen acids) become less acidic and more basic in character

TABLE 29

Some Compounds of the Nitrogen Family

NH_3	NCl_3		N_2O_3	HNO_2	N_2O_5	HNO_3
PH_3	PCl_3	PCl_5	P_4O_6*	H_3PO_3	P_4O_{10}*	HPO_3 / H_3PO_4
AsH_3	$AsCl_3$	$AsCl_5$	As_4O_6*	$HAsO_2$	As_2O_5	$HAsO_3$ / H_3AsO_4
SbH_3	$SbCl_3$	$SbCl_5$	Sb_4O_6*	$HSbO_2$	Sb_2O_5	$HSbO_3$ / H_3SbO_4
BiH_3	$BiCl_3$		Bi_4O_6*	$Bi(OH)_3$	Bi_2O_5	$HBiO_3$

* These oxides are frequently represented by the simpler formulas, P_2O_3, P_2O_5, As_2O_3, Sb_2O_3 and Bi_2O_5, but the actual formulas appear to be those shown in the table

Table 30 shows a comparison of other properties of the five members of the family

PHOSPHORUS

2 History

This element was probably discovered by Brand, in 1669, during his attempts to find the philosopher's stone It was isolated by the reduction of phosphates found in excretions from the body Because of its peculiar properties, especially its tendency to glow in the dark, Brand was convinced that his search had been ended Great secrecy surrounded the methods of producing it, and it remained a rare and expensive substance until, with the development of practical uses for phosphorus, production of this element on a larger scale became possible and profitable The method of producing phosphorus was rediscovered by Robert Boyle

3 Occurrence

Phosphorus does not occur free in nature The most widely and abundantly distributed compound is calcium phosphate, $Ca_3(PO_4)_2$, which occurs as the mineral *phosphorite* or *apatite*, the latter also contains calcium fluoride or calcium chloride The common name of mineral calcium phosphate is *phosphate rock* This is mined in Tennessee, Florida, Wyoming, Idaho, and Montana and is used as a source of phosphorus, its compounds, and phosphate fertilizers It also occurs in many other parts of the world Calcium phosphate is present in all soils, unless the supply has been depleted by the continued growth of crops It is not very soluble, hence, when used as a fertilizer, it is usually converted into the more soluble acid phosphates From this source plants obtain the phosphorus which is found, as various organic compounds and as phosphates, in their structures and products, particularly in the germs of seeds The essential mineral from which bones are built in the animal body is calcium phosphate Other forms of phosphorus are found in the brain, muscles, and nerves Phosphates occur in blood, in urine and in various secretions of the body About

TABLE 30

Some Properties of Elements of the Nitrogen Family

Element	Density	Melting point	Boiling point	Physical state	Chemical character
Nitrogen	1 2506 g per liter (standard)	−210°	−195 8°	Colorless gas	Acid-forming
Phosphorus (White)	1 82 g per ml	44.1°	280°	Wax-like solid	Acid-forming
Arsenic (Gray)	5 73	Sublimes	—	Gray, crystalline solid	Acid-forming
Antimony	6 68	630 5°	1380°	Lustrous, crystalline solid	Acid and base-forming
Bismuth	9 80	271°	1450°	Pinkish, lustrous, crystalline solid	Chiefly base-forming

one per cent of the weight of man's body consists of this element

4 Allotropic Forms

There are two familiar forms of phosphorus, *yellow* (or white) and *red* The red variety is not a distinct form but is thought to consist of phosphorus that has been converted only partially into a *violet* modification The pure violet allotropic modification of phosphorus can be prepared only with difficulty It has been made by dissolving phosphorus in lead and then allowing it to separate by crystallization It is a more stable form of the element than the yellow variety Black phosphorus is prepared by subjecting other forms of the element to about 4000 atmospheres at an elevated temperature

5. Yellow Phosphorus

This is the form which is most familiar, because it possesses the properties usually associated with the element It is really neither yellow nor white, but colorless when pure It is semi-transparent, soft and waxy, and has a garlic-like odor It melts at 44° and boils at about 280° It does not dissolve in water but is readily soluble in carbon disulfide, olive oil, and certain other oils and organic solvents The vapor consists of molecules of P_4 Yellow phosphorus is very poisonous Its use in making matches was long ago discontinued, because the match-factory workers contracted the disease known as "phossy-jaw"

Chemically, it is very active It combines readily with the halogens and oxygen at ordinary temperatures, and ignites in air at about 30°, its kindling point The oxides, P_4O_6 and P_4O_{10}, are produced by this reaction It is stored under water When exposed to water and air simultaneously, it is slowly oxidized and, at the same time, some of the oxygen is converted into ozone The glowing of phosphorus in the dark is due to light which is emitted during slow oxidation The name phosphorus comes from this *phosphorescence* of the substance This emission of light is peculiar and interesting The light is not the result of incandescence (as in an electric lamp), for the temperature is far too low A portion of the energy released during the reaction is liberated directly as light instead of heat

6 Red Phosphorus

When yellow phosphorus is heated in the absence of air, it is changed into what is commonly called red phosphorus At ordinary temperatures, the change is exceedingly slow in the dark, but the effect is readily noticeable in phosphorus that has been stored in the light for some time The transition is much more rapid at 200°–300° It is also accelerated by light and by the presence of iodine When heated, red phosphorus sublimes, forming vapor composed of molecules of P_4 Upon condensation of the vapor, the yellow form is produced

The properties of red phosphorus are very much different from those of the yellow variety It does not react noticeably with oxygen or with the halogens at low tempera-

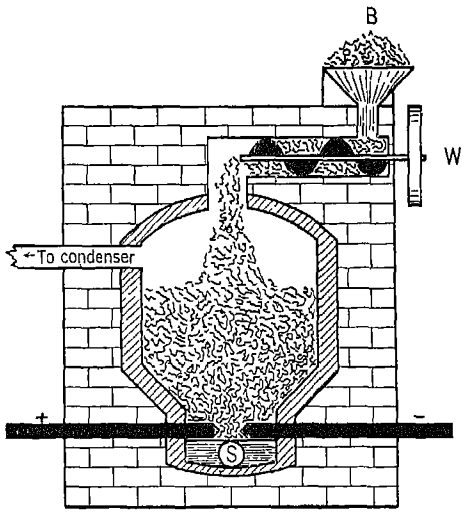


Figure 232 An Electric Furnace in Which Phosphorus is Produced

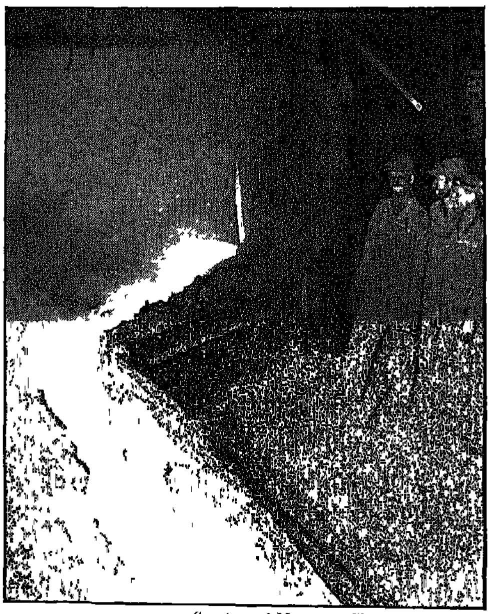
The charge, consisting of phosphate rock, coke, and sand, is fed into the furnace from B by means of the screw W The volatilized phosphorus passes out of the furnace through the tube leading to the condenser

tures, and ignites only when heated to about 260° Less heat is liberated when one gram of red phosphorus burns than is liberated in the combustion of one gram of the yellow form The former, therefore, contains less energy and is the more stable variety It does not dissolve in carbon disulfide and is not poisonous It melts at about 600° under increased pressure, has no odor, and is slightly more dense than yellow phosphorus (2 3 as compared to 1 82 g per cc)

7. Preparation of Phosphorus

The element is produced by the reduction of the phosphorus in mineral calcium phosphate or bone ash with carbon in an electric furnace (Figure 232) Heat is supplied by the resistance encountered by the current in passing between the electrodes at the bottom of the furnace Sand (silica, SiO_2) is added to react with the calcium phosphate to form calcium silicate

$$2\ Ca_3(PO_4)_2 + 6\ SiO_2 \longrightarrow P_4O_{10} + 6\ CaSiO_3$$



Courtesy of Monsanto Chemical Company

Figure 233 Tapping an Electric Furnace Used to Produce Ferro-Phosphorus

A stream of molten ferro-phosphorus is running from the furnace.

Caldium silicate is the *slag*, and sand acts as a *flux* The melted slag is drawn off through the outlet (*S*) at the bottom of the furnace The carbon reduces phosphorus pentoxide

$$P_4O_{10} + 10\ C \longrightarrow 10\ CO + P_4$$

The volatile phosphorus escapes as vapor, and is condensed to a liquid, thus it is separated from the carbon monoxide, which escapes from the furnace with it The liquid phosphorus is then run into molds and cast into sticks

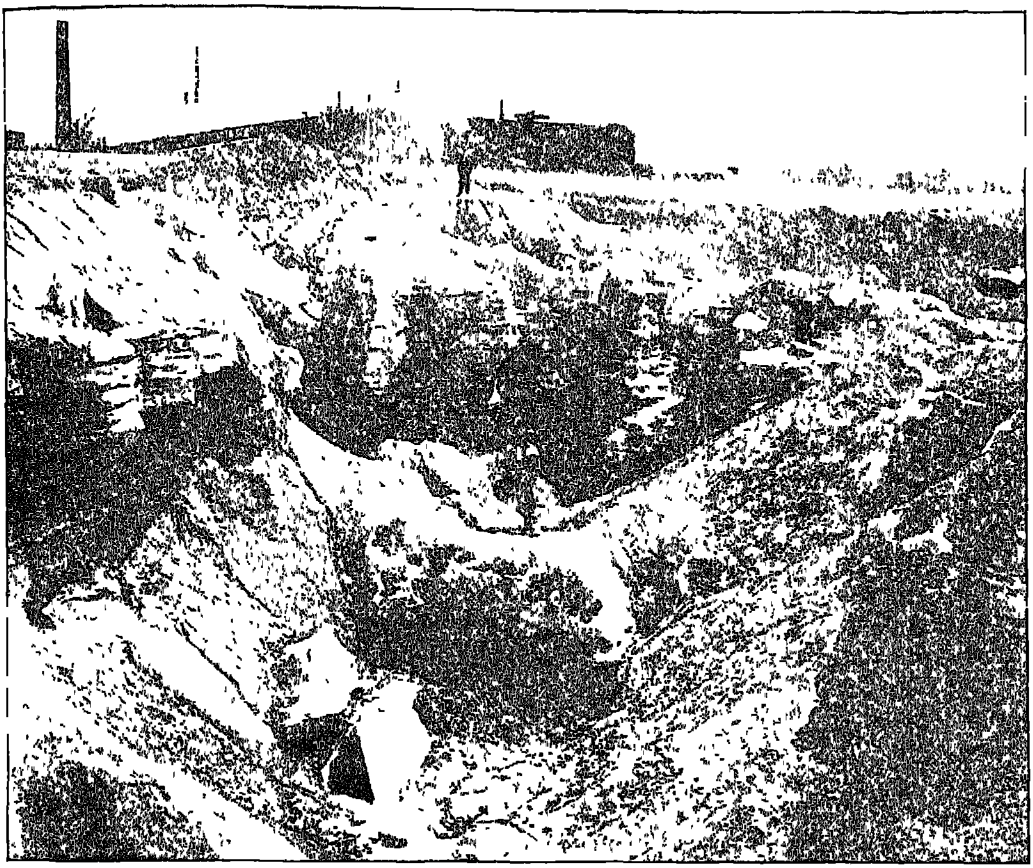
8. Uses of Phosphorus

When it burns in moist air, phosphorus forms phosphorus pentoxide, P_4O_{10}, which reacts with water to form a fog composed of small droplets of a solution of phosphoric acid This cloud can be used as an effective smoke-screen Phosphorus is also used in making incendiary shells and grenades The use of phosphorus, and its compounds, in the manufacture of matches was introduced about 1825 The element is also used in producing phosphor-bronzes and in manufacturing certain compounds of phosphorus, such as the chlorides, PCl_3 and PCl_5, and the sulfide, P_4S_3 Small quantities are utilized in manufacturing a rat poison

9 Matches

The ordinary friction match depends upon the ease with which red phosphorus or compounds of phosphorus can be ignited. The first matches of this kind contained white (or yellow) phosphorus, but its use was later prohibited by laws and other regulations in all countries, because it caused disastrous fires and was a source of danger to the health of employees in the match factories Phosphorus causes necrosis — decay — of bones, usually the bones of the jaw, it first enters the teeth as phosphorus vapor through decayed portions, and its action is then extended to the bones in which the teeth are set.

The type of match that is "struck" by rubbing its head upon almost any type of surface (the more friction the better) contains the following materials a layer of paraffin on the "head-end" of the stick, an oxidizing agent, such as potassium



Courtesy of Monsanto Chemical Company

Figure 234 Phosphate Rock
The out-cropping of rock is called "horse"

chlorate, and combustible substances (paraffin and sulfur) Glue is also present in the head, this acts as a binding agent The head also contains some filler such as clay, starch, or plaster of Paris, and sometimes an abrasive material, such as fine sand or ground glass The tip on the head of the match contains, in addition to the substances in the rest of the head, phosphorus sesquisulfide, P_4S_3 This substance is ignited when it is heated by the friction produced when the match is rubbed against some object The combustion of this substance then starts the reaction between sulfur (or some other combustible material) and the oxidizing agent ($KClO_3$) This, in turn, ignites the paraffin, and eventually the wood, itself, begins to burn

The safety match is "struck" by rubbing it on the side of the box The head of the match contains an oxidizing agent, such as potassium chlorate, and a readily combustible substance, the latter is usually antimony sulfide (Sb_2S_3) The side of the box is coated with a mixture of glue, an abrasive (to increase friction), red phosphorus, and an oxidizing agent This match is somewhat safer than the "strike anywhere" variety, since the material in the head of the match is not easily ignited, except on the special surface provided on the box It is really the phosphorus on the box which first ignites when the match is "struck"

10 Phosphine

This compound, which has the formula PH_3, corresponds to ammonia, NH_3 It is a very poisonous gas and possesses an offen-

sive odor. Phosphine reacts with hydrogen chloride to form phosphonium chloride, PH_4Cl, which, although it corresponds in composition to ammonium chloride, NH_4Cl, does not produce PH_4^+ ions in solution. Instead, it decomposes, in the presence of water, to form phosphine.

Phosphine is usually prepared by heating a solution of concentrated sodium hydroxide in which small particles of yellow phosphorus are suspended.

$$3\,(Na^+ + OH^-) + 3\,H_2O + 4\,P \longrightarrow 3\,(Na^+ + H_2PO_2^-) + PH_3$$

Air is first removed from the flask (Figure 235) by passing a stream of illuminating gas through it. Phosphine is formed and escapes through the delivery tube which has its outlet just below the surface of the water. As the bubbles escape into the air, the gas is ignited, and the oxides which are formed float away in the form of rings. It is thought that another hydride (P_2H_4) is produced in small quantities along with PH_3, and that this second hydride is responsible for spontaneous combustion, which occurs as soon as the gas comes into contact with air.

Phosphine is also prepared by the reaction of water with calcium phosphide.

$$Ca_3P_2 + 6\,H_2O \longrightarrow 3\,Ca(OH)_2 + 2\,PH_3$$

11. Chlorides and Other Halides

The chlorides, PCl_3 and PCl_5, are representative of the compounds that phosphorus forms with all of the halogens. All of these halides are prepared by the direct combination of the elements. Phosphorus tri-iodide, for example, is formed by grinding red phosphorus and iodine together in a mortar. The chlorides are the most important of the halides of phosphorus. The trichloride is a fuming, colorless liquid; the pentachloride is a yellow solid. They are used in the preparation of certain compounds in organic chemistry. Both the trichloride and pentachloride react with water (hydrolyze) to form HCl and an acid of phosphorus.

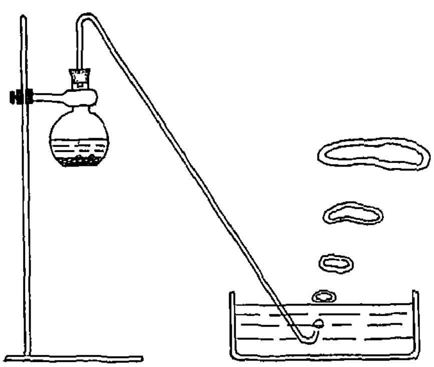


Figure 235 The Production of Phosphine and Its Spontaneous Combustion in the Air

$$PCl_3 + 3\,HOH \longrightarrow 3\,HCl + H_3PO_3$$
$$PCl_5 + 4\,HOH \longrightarrow 5\,HCl + H_3PO_4$$

Similar reactions of PBr_3 and PI_3 with water will be recalled as methods of producing pure hydrobromic and hydriodic acids (page 347).

12. Oxides

The two best known oxides of phosphorus are the anhydrides of phosphorous and phosphoric acids. Both oxides are white solids. Their simple formulas are P_2O_3 and P_2O_5, and these are frequently used to represent the oxides, but the actual molecular formulas appear to be P_4O_6 and P_4O_{10}, respectively. The latter, usually called the *pentoxide*, is produced by burning phosphorus — either red or yellow — in an excess of oxygen. The *trioxide* is produced, along with some pentoxide, if the supply of oxygen is limited. It can be separated from the pentoxide by heating the mixture to about 175°, at which temperature the trioxide is readily vaporized; the pentoxide is less volatile. The trioxide is a reducing agent, but the pentoxide is very stable and, ordinarily, shows neither oxidizing nor reducing properties, although it can be reduced, as in the production of phosphorus in the electric furnace. Because of the pronounced tendency of the pentoxide to react with water, forming phosphoric acid, this oxide is a powerful drying agent. There is also a tetroxide, P_2O_4.

13. Phosphorous Acids

Phosphorus trioxide reacts with water to form phosphorous acid

$$P_4O_6 + 6\ H_2O \longrightarrow 4\ H_3PO_3$$

The acid is usually prepared, however, by the hydrolysis of PCl_3. It is an active reducing agent and a weak *dibasic* acid, the third state of the ionization is negligible, even in dilute solutions. Its sodium salts (phosphites) are NaH_2PO_3, Na_2HPO_3. The phosphites are used in medicine. The formula H_3PO_3 is assigned to the compound called *orthophosphorous* acid. In the presence of limited amounts of water and under the proper conditions of temperature, the following phosphorous acids — theoretically at least — may also be formed

$$P_4O_6 + 4\ H_2O \longrightarrow 2\ H_4P_2O_5 \text{ (pyrophosphorous)}$$

$$P_4O_6 + 2\ H_2O \longrightarrow 4\ HPO_2 \text{ (metaphosphorous)}$$

Only the orthophosphorous acid is well known.

The salt NaH_2PO_2, which is made in the preparation of phosphine, is an acid salt of *hypophosphorous acid* (H_3PO_2). All the salts of this acid are the products of the first stage of ionization — the acid is monobasic. The *hypophosphites* are used in medicine.

14. Phosphoric Acids

There is no acid that corresponds exactly to the hypothetical hydroxide, $P(OH)_5$, as H_3PO_3 corresponds to $P(OH)_3$. There are, however, three acids of which the oxide P_4O_{10}, is the anhydride, and which may therefore be called phosphoric acids. These three acids differ in composition and in properties, their relations to the anhydride are shown by the following equations

$$P_4O_{10} + 6\ H_2O \longrightarrow 4\ H_3PO_4$$

$$P_4O_{10} + 4\ H_2O \longrightarrow 2\ H_4P_2O_7$$

$$P_4O_{10} + 2\ H_2O \longrightarrow 4\ HPO_3$$

The acids are named *ortho-*, *pyro-*, and *metaphosphoric* acid, respectively.

15. Pyrophosphoric and Metaphosphoric Acids

The prefix *pyro* refers to the formation of pyrophosphoric acid by *heating* orthophosphoric acid to 200–250°

$$2\ H_3PO_4 \longrightarrow H_4P_2O_7 + H_2O \uparrow$$

If the ortho acid is heated to a higher temperature (400–500°), metaphosphoric acid is produced

$$H_3PO_4 \longrightarrow HPO_3 + H_2O \uparrow$$

Both of these acids are white, crystalline compounds. Pyrophosphoric acid is tetrabasic. The sodium salt of this acid, $Na_4P_2O_7$, is used in some soaps and soap powders as a water softener. Metaphosphoric acid can be melted, and the liquid upon cooling forms a glass-like solid, sometimes called *glacial* phosphoric acid, which dissolves the oxides of metals. The compounds thus formed — phosphates of the metals — have different colors, depending upon the metals involved. Some of the tests for certain metals are based upon the formation of such compounds. Metaphosphoric acid exists in different polymerized molecular forms, such as $(HPO_3)_2$, $(HPO_3)_4$, and $(HPO_3)_6$. Sodium hexametaphosphate, $Na_6(PO_3)_6$, is used in softening water.

16. Orthophosphoric Acid

This is the most important of the three phosphoric acids. The pyrophosphoric and metaphosphoric acids are readily converted into this form in the presence of water. Anhydrous orthophosphoric acid (hydrogen phosphate) is a colorless, crystalline substance (m p 42°). The usual form in which it is provided for use is a syrupy solution containing about 85 per cent of H_3PO_4. This acid is prepared by the action of concentrated sulfuric acid upon calcium phosphate. The calcium sulfate precipitates and may be removed by filtration

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow 3\ CaSO_4 + 2\ H_3PO_4$$

It is also produced for commercial use by burning the vapor of phosphorus in the air and allowing the oxide formed by the combustion to react with water. In the laboratory, it can be produced by the oxidation of red phosphorus with nitric acid.

Orthophosphoric acid is tribasic and is ionized to a moderately high degree (page 237). The third stage of ionization occurs only slightly except in a very dilute solution.

$$H_3PO_4 \longrightarrow H^+ + H_2PO_4^-$$
$$H_2PO_4^- \longrightarrow H^+ + HPO_4^=$$
$$HPO_4^= \longrightarrow H^+ + PO_4^{\equiv}$$

17. Salts of Orthophosphoric Acid

Corresponding to the three stages of ionization, the acid forms three series of salts. The sodium salts and the names commonly applied to them are as follows:

NaH_2PO_4	Monosodium phosphate Primary sodium phosphate Dihydrogen sodium phosphate
Na_2HPO_4	Disodium phosphate Secondary sodium phosphate Monohydrogen sodium phosphate
Na_3PO_4	Trisodium phosphate Tertiary or normal sodium phosphate

Because of the very slight degree of ionization of the $HPO_4^=$ and $H_2PO_4^-$ ions, normal sodium and potassium phosphates are rather strongly hydrolyzed in aqueous solutions.

$$(3\ Na^+ + PO_4^{\equiv}) + HOH \rightleftarrows (Na^+ + OH^-) + (2\ Na^+ + HPO_4^=)$$
$$3\ (Na^+ + PO_4^{\equiv}) + 2\ HOH \rightleftarrows 2\ (Na^+ + OH^-) + (Na^+ + H_2PO_4^-)$$

Because it reacts in this manner to form a solution of sodium hydroxide, trisodium phosphate is used in some soap powders and also alone as a cleansing agent.

When normal calcium phosphate ($Ca_3(PO_4)_2$) is treated with sulfuric acid the primary (acid) phosphate is produced.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$$

The normal phosphate is practically insoluble, while the primary salt is much more soluble. The latter is commonly called *superphosphate*. If the normal salt is used as a fertilizer, it is not readily available for plant nutrition because it is very slightly soluble. It is for this reason that phosphate rock is treated with sulfuric acid (page 505) in the manufacture of fertilizers. The primary salt is more readily soluble and is therefore more available for plant use. The calcium sulfate is not separated, but forms a part of the prepared fertilizer, and probably is of some value itself.

Ordinary superphosphate fertilizers contain only about 16 per cent of available and useful fertilizing ingredients. A more concentrated form, containing up to 50 per cent of available P_4O_{10}, is more desirable from the point of view of transportation costs. The less concentrated form is not so likely, however, to cause damage to plants; the more concentrated form must be distributed over the soil more carefully and should be diluted with soil or other fillers before it is used. During a recent year, 3,300,000 tons of rock phosphate in the form of superphosphate fertilizers and 80,000 tons of the powdered, untreated phosphate were used in the United States. Close to 300,000 tons were used to make phosphorus, phosphoric acid, and other compounds of the element.

Microcosmic salt ($NaNH_4HPO_4$) is an example of a *mixed* salt. The mixed salt, $MgNH_4PO_4$, is formed, as a white crystalline precipitate, in one of the commonly used tests for either magnesium or phosphate ion. The heavy metals, such as silver and lead, form only normal phosphates. These are only slightly soluble.

Phosphoric acid is used in soft drinks and in making certain fertilizers, such as ammonium phosphate. Its salts are used as fertilizers, in baking powders (page 384), as cleansing agents, and in softening water, in fireproofing fabrics, in weighting silk, in making yeast, and in clarifying sugar solutions.

Salts of pyrophosphoric and metaphosphoric acids are prepared by heating acid salts of orthophosphoric acid.

$$2\,Na_2HPO_4 \longrightarrow \underset{\text{Sodium pyrophosphate}}{Na_4P_2O_7} + H_2O$$

$$NaH_2PO_4 \longrightarrow \underset{\text{Sodium metaphosphate}}{NaPO_3} + H_2O$$

Sodium metaphosphate is very stable. The liquid formed when the salt is melted cools to give a glass-like solid. When heated with oxides of certain metals, it dissolves them, forming variously colored substances that can be used as a means of identifying the metals whose oxides are dissolved Thus, cobaltous oxide (CoO) and sodium metaphosphate form the mixed phosphate $NaCoPO_4$, when they are heated together. This compound has a beautiful, clear blue color

18 Salts of Phosphoric Acid as Buffers

Let us consider the reactions that occur in aqueous solutions of the three sodium salts of orthophosphoric acid — NaH_2PO_4, Na_2HPO_4, and Na_3PO_4 In a solution of the normal phosphate, $PO_4^{\equiv}$ ions are liberated Since the ion $HPO_4^{=}$ is only very slightly ionized, the phosphate ion, $PO_4^{\equiv}$, tends to react with water to form $HPO_4^{=}$ and OH^- ions Therefore, the concentration of the hydroxyl ion increases, and the solution of the normal phosphate is strongly alkaline A solution of the secondary phosphate, Na_2HPO_4, contains $HPO_4^{=}$ ion which reacts with water as a base:

(1) $HPO_4^{=} + HOH \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^-$

It may also act as an acid

(2) $HPO_4^{=} + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + PO_4^{\equiv}$

But $HPO_4^{=}$ is a much stronger base than acid, and hence a solution of the secondary phosphate is also alkaline in reaction, but it is not so strongly alkaline as a solution of trisodium phosphate Primary sodium phosphate, NaH_2PO_4, forms, in a solution, $H_2PO_4^-$ ions which can act as an acid

(1) $H_2PO_4^- + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + HPO_4^{=}$,

or as a base,

(2) $H_2PO_4^- + HOH \rightleftarrows H_3PO_4 + OH^-$.

But $H_2PO_4^-$ is a stronger acid than base; and hence it produces more H_3O^+ ions (reaction 1) than OH^- ions (reaction 2) Consequently, a solution of the primary phosphate is slightly acid in reaction.

For the reasons explained above, solutions of primary and secondary phosphates are excellent *buffers* which can be used to control the concentration of the hydrogen ion. In the presence of HPO_4^- and $H_2PO_4^=$ ions, the concentration of the hydrogen ion does not change much, if any, from a definite value, even though small quantities of acids or bases may be added to the solution If hydrogen ions are added, they will combine with $HPO_4^=$ to form $H_2PO_4^-$, and if OH^- ions are added, they will react with protons supplied by $H_2PO_4^-$ and thus be converted into molecules of water

19 Phosphorus and Nitrogen

Phosphorus is more closely related to nitrogen, in a chemical sense, than any of the other members of the family This relationship is evident in a number of ways The oxides of phosphorus resemble N_2O_3 and N_2O_5 in reacting with water to form acids, they do not act as bases Both elements, acting as non-metals, form similar compounds with the metals, phosphorus forms phosphides, and nitrogen forms nitrides (Ca_3P_2 and Mg_3N_2) Neither element forms salts in which it acts as a cation Nitrogen's properties, as a non-metal, are somewhat more strongly marked, however, than those of phosphorus Phosphorus, for example, shows a much stronger tendency to react with other non-metals, forming very stable compounds with oxygen, and fairly stable compounds with chlorine and sulfur The stability of these substances is great in contrast with the instability of the corresponding compounds of nitrogen Nitric acid and the nitrates are active oxidizing agents, phosphoric acid and the phosphates are reduced only with difficulty

ARSENIC

Arsenic compounds have long been known They were the poisonous substances most

often used in the poison plots of antiquity. The alchemists were acquainted with the oxide, As_4O_6. Certain brightly colored arsenic compounds were used by the Greeks and Romans as pigments. The most important use of arsenic compounds today depends upon their poisonous character, for they are employed as insecticides.

20. Occurrence

Small quantities of arsenic are found naturally in the free state, but the principal sources are the sulfur compounds *orpiment* (As_2S_3), *realgar* (As_2S_2), and *arsenopyrite* (FeAsS). Wherever we find sulfide ores of the metals, such as lead, copper, zinc, and iron, there too we are likely to find sulfur compounds of arsenic. Iron pyrites (FeS_2) always contains some arsenic, which tends to poison the catalyst in the contact process of manufacturing sulfuric acid. Metals prepared from sulfide ores usually contain some arsenic, unless they are carefully refined. Most of the arsenic produced in America comes from the dust that collects in the flues of copper-ore smelters. Some is also obtained from the dust that collects in the process of smelting the ores of other metals, such as lead and gold. When the sulfides of these metals are roasted, preparatory to their reduction to the metals, arsenic sulfide is converted into the oxide, As_4O_6, which is frequently written as As_2O_3, the simplest formula. This oxide is volatile and condenses in the dust that collects in the flues of the furnaces. Some free arsenic may also be volatilized, especially in furnaces in which arsenopyrite is roasted.

$$FeAsS \longrightarrow FeS + As$$

21. Preparation

The element is prepared by reducing the trioxide (As_4O_6) with carbon.

$$As_4O_6 + 6\ C \longrightarrow 6\ CO + 4\ As$$

22. Properties

Arsenic has an appearance something like that of a metal, but lacks strength and can be easily broken up into small particles. It is a dark gray, crystalline solid. It sublimes readily, giving a yellow, poisonous vapor which has the odor of garlic. The molecules of the vapor correspond to the formulas As_4 or As_2, depending upon the temperature. It occurs in at least three allotropic forms, but gray arsenic is the only one of any importance, the others are very unstable, changing quickly, even at ordinary temperatures, into gray arsenic.

Chemically, arsenic resembles phosphorus in many ways. The main difference between the properties of the two elements is a slightly greater tendency of arsenic to act as a metal. This is by no means a pronounced tendency. It is best illustrated by the slightly basic character of the trioxide and of the compound which this substance forms with water. This substance is a weak acid, H_3AsO_3, but it must also possess at least very slightly basic properties, and therefore acts as a hydroxide, $As(OH)_3$. With highly concentrated solutions of hydrochloric acid it reacts as a base.

$$As(OH)_3 + 3\ (H^+ + Cl^-) \rightleftharpoons AsCl_3 + 3\ H_2O$$

This reaction is reversible and under ordinary conditions tends to run strongly to the left because of the extremely weak basic character of $As(OH)_3$. To force it toward the right, the concentration of HCl must be very great. In other words, the concentration of OH^- ions produced when $As(OH)_3$ acts as a base is very small, hence the concentration of the H^+ ion must be very large in order that the ion product of water, $[H] \times [OH^-] = 1 \times 10^{-14}$, may be exceeded to an appreciable extent, and water molecules may be formed. Arsenic trichloride resembles the chlorides of phosphorus more than it does the chlorides of the metals, it is, for example, almost completely hydrolyzed.

Arsenic oxidizes but slowly at ordinary temperature in moist air. It ignites at about 200°, forming a white smoke which consists of the trioxide. It burns in chlorine to form the trichloride, $AsCl_3$, and combines with the other halogens to form similar compounds. It also reacts directly with sulfur. With the metals it forms *arsenides*. It is a reducing

agent; nitric acid, for example, oxidizes it to arsenic acid (H_3AsO_4) Unlike the metals, it will not displace hydrogen from HCl But in the presence of oxygen it does dissolve in a concentrated solution of this acid, probably because it is first oxidized to the oxide, As_4O_6, which then reacts as a weak base with the acid, forming the soluble chloride, $AsCl_3$, and water

23. Uses

Free arsenic is used in manufacturing certain bronzes and other alloys, lead shot, and compounds of the element In making shot, arsenic is added to form harder and more nearly spherical drops of lead Shot is made by pouring melted lead through a screen which breaks up the liquid into a great many small drops When pure lead is used the liquid drops change very quickly to the solid state When arsenic has been added, the drops solidify more slowly, allowing more time for the small masses of liquid lead to attain spherical form The presence of arsenic in other alloys increases the luster, strength, hardness, fluidity, and resistance to certain chemical actions

24 Arsine

Analogous to phosphine and ammonia is the arsenic compound, arsine (AsH_3) This substance is a gas which has a "garlic" odor and is extremely poisonous Unlike ammonia it does not react with water, in fact, it does not even dissolve, and it forms no salts similar to the ammonium salts It is unstable, decomposing into the elements when only moderately heated It burns with a slightly blue flame to form water and to deposit arsenic, if the supply of oxygen is limited, but in an excess of air the arsenic is oxidized to As_4O_6 Arsine is produced by the action of atomic hydrogen upon the compounds of arsenic

$$H_3AsO_3 + 6\,(H) \longrightarrow 3\,H_2O + ASH_3$$

The atomic hydrogen is usually supplied by the action of an acid upon a metal, such as arsenic-free zinc, in the presence of the arsenic compound

25. Marsh's Test for Arsenic

The test for arsenic which is very widely used depends upon the formation and decomposition of arsine (Figure 236) Hydrogen is generated in the flask, dried by means of calcium chloride in a drying tube, and ignited at the end of the glass tube The substance to be tested for the presence of arsenic is then introduced through the thistle tube If this substance contains arsenic, arsine is formed and escapes along with the hydrogen When the glass tube is heated at some point between the outlet and the drying tube, the arsine is decomposed at this point, and a deposit of arsenic is formed just beyond the heated portion of the tube This deposit is in the form of a bright, metallic mirror The zinc and hydrochloric acid should be checked for the presence of arsenic before the material to be tested is placed in the flask

$$2\,AsH_3 \longrightarrow 2\,As + 3\,H_2$$

26 Oxides

Arsenious oxide, better known as the trioxide, As_4O_6, is the substance commonly referred to as "arsenic" or "white arsenic" It is produced by the combustion of the element or its compounds, but the principal commercial source of this compound is the dust of copper, lead, and gold smelters Most of the compounds of arsenic are produced from this oxide It may be obtained in three allotropic forms of which one is amorphous and two are crystalline It has

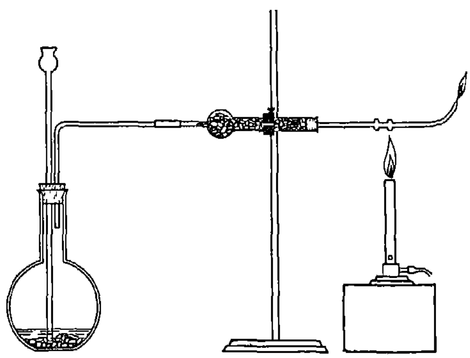


Figure 236 Diagram of Apparatus Used in the Marsh Test for Arsenic

a sweet taste and is extremely poisonous It is used chiefly in the preparation of insecticides for spraying fruit trees and vegetables, for use in animal dips, for killing the boll weevil in cotton fields, and so on It is also used to preserve furs, stuffed birds and animals, and skins Certain compounds made from it are used as poisons for rats, flies, and ants, as preservatives for wood; as mordants in dyeing, and as weed-killers Some is also used in decolorizing glass and in making enamels and opaque glass Various compounds made from it are used in medicine, the best known of these compounds is *salvarsan*, used in the treatment of syphilis Persons called upon to make unusual exertions sometimes take doses of arsenic trioxide to increase their endurance, mountain climbers are said to use arsenic oxide for this purpose The dosage may be increased gradually until the quantity taken at one time would be fatal to a person unaccustomed to its use The trioxide is slightly soluble in cold water and more readily soluble at higher temperatures

Arsenic oxide, commonly called the pentoxide, As_2O_5, cannot be produced by burning arsenic in an excess of air It is made by heating arsenic acid, of which it is the anhydride, until the water is expelled.

$$2\,H_3AsO_4 \longrightarrow As_2O_5 + 3\,H_2O \uparrow .$$

27. Acids and Their Salts

A solution of arsenic trioxide in water contains, probably, three very weak acids These correspond to the formulas H_3AsO_3 (orthoarsenious), $H_4As_2O_5$ (pyroarsenious), and $HAsO_2$ (metaarsenious) *None of these has been produced in the pure state* However, salts of all of these acids have been prepared The sodium or potassium salts correspond to the meta form of the acid and are, therefore, metaarsenites ($KAsO_2$ and $NaAsO_2$) The heavy metals form orthoarsenites, such as $Pb_3(AsO_3)_2$, Ag_3AsO_3, etc The most important salts of arsenious acid are those of copper

Scheele's green ($CuHAsO_3$)
Paris green ($Cu_4(C_2H_3O_2)_2\,(AsO_3)_2$)

These compounds are used as pigments and as insecticides

Arsenic can be classified as an almost strictly acid-forming element, although arsenic trioxide, with the compound that it forms with water — arsenious acid or hydroxide — acts to a very slight extent as a base as well as an acid (page 520) Thus the oxide reacts with sodium hydroxide to form sodium arsenite, $NaAsO_2$, which is a salt of metaarsenious acid

$$As_4O_6 + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,HAsO_2$$
$$HAsO_2 + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (Na^+ + AsO_2^-) + H_2O$$

The trioxide also dissolves in concentrated hydrochloric acid, possibly forming arsenic trichloride, $AsCl_3$, and water At least, the solution made in this manner contains some As^{+++} ions as indicated by the fact that hydrogen sulfide precipitates arsenic trisulfide, As_2S_3, from it The reaction with the acid,

$$As(OH)_3 + 3\,(H^+ + Cl^-) \rightleftharpoons AsCl_3 + 3\,H_2O,$$

is easily reversed, however, and arsenic trichloride is almost completely hydrolyzed in solutions that do not contain a high concentration of acid

Arsenious acid and the trioxide are reducing agents and are oxidized by vigorous oxidizing agents to arsenic acid When concentrated nitric acid acts upon the trioxide, and the solution is evaporated, crystals of $2\,H_3AsO_4\,H_2O$ separate Salts corresponding to the ortho-, pyro-, and metaarsenic acids are known Calcium arsenate, $Ca_3(AsO_4)_2$, and the lead salts, $Pb_3(AsO_4)_2$ and $PbHAsO_4$, are the most important of these salts; they are used as insecticides

Arsenic acid and its anhydride act as oxidizing agents and are fairly easily reduced, this is one of the principal differences to be noted in comparing the compounds of arsenic and phosphorus

Arsenic acid is a much stronger acid than arsenious acid and does not show as much tendency to react as a base with strong acids Two of the tests for arsenate ion depend

upon the formation (1) of yellow powdery ammonium arsenomolybdate, $(NH_4)_3AsO_4 \cdot 12\ MoO_3$, and (2) of white crystalline magnesium ammonium arsenate, $MgNH_4AsO_4$.

28. Sulfides

In solutions containing hydrochloric acid, compounds of trivalent arsenic react with hydrogen sulfide to form a precipitate of yellow arsenic trisulfide, As_2S_3

$$2\ (H^+ + Cl^-) + 2\ (Na^+ + AsO_2^-) + 3\ H_2S \longrightarrow As_2S_3 \downarrow + 2\ (Na^+ + Cl^-) + 4\ H_2O$$

The hydrochloric acid prevents arsenic trisulfide from forming the colloidal state, which would remain dispersed in the solution instead of precipitating

The pentasulfide, As_2S_5, is precipitated by hydrogen sulfide from a solution containing the arsenate ion and an acid, usually hydrochloric acid Some trisulfide is usually formed at the same time, because some of the arsenate ion is reduced to arsenite by hydrogen sulfide

$$AsO_4^{-3} + H_2S \longrightarrow AsO_3^{-3} + H_2O + S \downarrow$$
$$2\ (3\ Na^+ + AsO_4^{-3}) + 6\ (H^+ + Cl^-) + 5\ H_2S \longrightarrow As_2S_5 \downarrow + 6\ (Na^+ + Cl^-) + 8\ H_2O$$

The sulfides of arsenic are somewhat similar in chemical behavior to the oxides The oxides react as acid anhydrides with sodium hydroxide, or similar bases, to form salts such as Na_3AsO_4 and $(NH_4)_3AsO_4$ The sulfides also possess acid properties and react with the sulfides of certain metals and with ammonium sulfide to form *thio-salts* Thus, As_2S_3 reacts with sodium sulfide to form soluble sodium *thioarsenite*

$$As_2S_3 + 3\ (2\ Na^+ + S^=) \longrightarrow 2\ (3\ Na^+ + AsS_3^{-3}),$$

or

$$As_2S_3 + (2\ Na^+ + S^=) \longrightarrow 2\ (Na^+ + AsS_2^-)$$

This salt resembles sodium arsenite, except that sulfur replaces oxygen When ammonium sulfide is used as the basic sulfide, ammonium thioarsenite is produced The pentasulfide reacts with these basic sulfides to form *thioarsenates*, which are water-soluble

$$As_2S_5 + 3\ (2\ NH_4^+ + S^=) \longrightarrow 2\ (3\ NH_4^+ + AsS_4^{-3})$$

When solutions of the thio salts are acidified, the corresponding thio acids (H_3AsS_3 and H_3AsS_4) are probably first produced, but these decompose immediately into the sulfides and hydrogen sulfide

$$6\ (H^+ + Cl^-) + 2\ (3\ Na^+ + AsS_4^{-3}) \longrightarrow 6\ (Na^+ + Cl^-) + 2\ H_3AsS_4$$
$$2\ H_3AsS_4 \longrightarrow 3\ H_2S + As_2S_5 \downarrow$$

The trisulfide is oxidized to the pentasulfide if it is heated with polysulfides, such as Na_2S_2 or $(NH_4)_2S_x$ (page 497) These reactions are used in analytical chemistry to separate the sulfide of arsenic from other sulfides that are not acid in character and which do not react with sodium or ammonium sulfide to form soluble thio salts

ANTIMONY

Antimony has been used, both as a metal and as certain of its compounds, since at least 2000 B C The metal was sometimes used in making vases and ornaments The sulfide was used as a pigment and in cosmetics Compounds of antimony were also used in medicine Basil Valentine (fourteenth century) collected all that the alchemists knew about this element in his "Triumphal Chariot of Antimony"

29 Occurrence

The principal ore of antimony is stibnite, Sb_2S_3 The element also occurs in the free state The world's annual production is about 30,000 tons, of which China normally produces about three fourths In the United States, the production of antimony is limited to the recovery of the metal from scrap and used alloys, although deposits of antimony in the western states have been reported recently

30. Production

The ore, stibnite, melts when heated to about 600° In the liquid state, the antimony sulfide is separated from the rock and other earthy material of the ore and is then heated with iron

$$Sb_2S_3 + 3\ Fe \longrightarrow 2\ Sb + 3\ FeS$$

The liquid metal is heavier than the ferrous sulfide, which is also molten; the latter floats on top and can thus be drawn off. The sulfide can also be oxidized to the oxide by roasting in air, the oxide is then reduced with carbon

$$Sb_4O_6 + 6\,C \longrightarrow 4\,Sb + 6\,CO$$

Electrolytic methods are also used in preparing the element.

31 Properties

Antimony is much more metallic in appearance and in properties than either phosphorus or arsenic. It has a silver-white, brilliant luster, is very brittle; has a specific gravity of 6.7, melts at 630°, is a poor conductor of electricity, and crystallizes from the molten state, with a slight expansion, to give a mass of rather large, beautiful crystals.

Antimony combines directly with the halogens, phosphorus, oxygen, and sulfur. It does not displace hydrogen from HCl, but it reacts with nitric acid to form the trioxide, which is slightly soluble in an excess of the acid. The failure of the metal and especially of its oxides to react with acids indicates that they have no pronounced base-forming properties, if the oxides were even moderately basic in character, they would react with the acid to form the nitrate of antimony. Antimony combines more slowly and less readily with oxygen than arsenic does, to form the oxides Sb_4O_6 and Sb_2O_4. There are few well-established compounds that correspond to the latter oxide.

The trioxide of antimony is more typically amphoteric (page 525) than arsenic trioxide. Its behavior as an acid anhydride is shown by the salt, $NaSbO_2$, that it forms when it reacts with sodium hydroxide. In this and in similar salts antimony plays the rôle of a non-metal. There are also salts, such as $SbCl_3$ and $Sb_2(SO_4)_3$, which are derived from the hydroxide, $Sb(OH)_3$, and in which antimony acts as a trivalent metal. These salts, and sodium antimonite ($NaSbO_2$) as well, are strongly hydrolyzed in aqueous solutions; this behavior indicates that the hydroxide, $Sb(OH)_3$, formed by hydrolysis is only very slightly ionized either as the hydroxide-base or as the acid H_3SbO_3 or $HSbO_2$, it is very weak both as a base and as an acid.

32 Uses

More than one half of the antimony used in the United States is consumed in the manufacture of bearing metal and storage battery plates for the automobile industry. Lead containing about 10 per cent of antimony is much harder than ordinary lead and is used in making such products as bullets and bearings. Antimonial lead is also resistant to the action of acids. Because it tends to expand when it solidifies, an alloy containing from 15–30 per cent of antimony is used as type metal. The expansion of the metal gives a sharp outline and a clear, distinct imprint of the type. Some kinds of pewter are alloys of antimony with tin and lead. Babbitt metal, which is used as an antifriction metal, is an alloy of antimony with tin and copper, it consists of hard crystals of antimony embedded in a softer matrix. Britannia metal is an alloy of similar composition. An alloy of antimony is used as a coating for copper telephone cables.

33 Stibine

Stibine (SbH_3) is produced by the action of atomic hydrogen upon compounds of antimony. It is a poisonous gas and is closely related to arsine but is less stable. When the Marsh test is used for the detection of arsenic, antimony compounds, if present, produce stibine, which acts exactly as does arsine, and deposits a mirror of antimony when heated. The presence of arsenic must be confirmed by additional tests. The deposit of antimony is usually a more sooty-black than that of arsenic. It is also insoluble in reagents which dissolve the arsenic mirror, sodium hypochlorite and bleaching powder are used for this purpose. The antimony deposit also reacts with ammonium

polysulfide to give an orange precipitate of the sulfide, arsenic forms a yellow sulfide

34. Other Compounds

The trioxide (Sb_4O_6) forms when antimony burns in oxygen or in air Some Sb_2O_4 is formed at the same time. The pentoxide (Sb_2O_5) is formed by heating antimonic acid until the water which it contains is expelled The tetroxide (Sb_2O_4) is formed when the trioxide is heated for some time in an excess of oxygen and below the temperature required for combustion The trioxide and pentoxide are acidic oxides, and the trioxide shows some basic properties in forming salts with acids The tetroxide is acidic, dissolving in alkalies to form hypoantimonates

The amphoteric character of $Sb(OH)_3$ is shown by the following reactions

$$Sb(OH)_3 + 3\ (H^+ + Cl^-) \rightleftharpoons SbCl_3 + 3\ H_2O$$
$$H_3SbO_3 + 3\ (Na^+ + OH^-) \rightleftharpoons (3\ Na^+ + SbO_3^{-3}) + 3\ H_2O, \text{ or}$$
$$HSbO_2 + (Na^+ + OH^-) \rightleftharpoons (Na^+ + SbO_2^-) + H_2O$$

This substance is very weak, both as an acid and as a base, as shown by the fact that both types of salts ($SbCl_3$ and $NaSbO_2$) are strongly hydrolyzed Sodium antimonite ($NaSbO_2$), for example, reacts readily with water to form a solution of sodium hydroxide and antimonous acid, because the latter is very slightly ionized The chloride hydrolyzes to form the basic chloride

$$SbCl_3 + 2\ HOH \rightleftharpoons Sb(OH)_2Cl + 2\ (H^+ + Cl^-)$$

The basic chloride then decomposes to give antimony oxychloride

$$Sb(OH)_2Cl \longrightarrow H_2O + SbOCl \downarrow$$

Antimony trisulfide is an orange-red colored compound which precipitates when hydrogen sulfide is passed into a solution of the trichloride or slightly acidified solutions of antimonites and other compounds of trivalent antimony The pentasulfide, Sb_2S_5, is formed in a similar manner from compounds of pentavalent antimony Like the sulfides of arsenic, both sulfides of antimony dissolve in solutions of the alkali or ammonium sulfides and polysulfides, forming thioantimonites and thioantimonates Thus, with ammonium sulfide, $(NH_4)_3SbS_3$ and $(NH_4)_3SbS_4$ are formed from Sb_2S_3 and Sb_2S_5, respectively If ammonium polysulfide is used, the trisulfide is oxidized to the pentasulfide, which then reacts to form ammonium thioantimonate When solutions containing the thio salts are acidified, antimony trisulfide is precipitated The mineral form of antimony sulfide (stibnite) is black The trisulfide is used in manufacturing red rubber and matches

The precipitation of Sb_2S_3 from a solution containing an antimony compound shows that this element does exist, to some extent, as a cation in this solution When the hydroxide acts as a base it sometimes appears to lose a molecule of water, forming the monohydroxide

$$Sb(OH)_3 \longrightarrow H_2O + SbO(OH)$$

The oxychloride (SbOCl) is a salt of this base, as is *tartar emetic*, $KSbOC_4H_4O_6$ The latter compound shows the SbO (antimonyl) radical replacing one hydrogen atom in tartaric acid ($H_2C_4H_4O_6$) Tartar emetic is used in medicine and as a mordant in dyeing

BISMUTH

Bismuth was known as early as the fifteenth century, although it was often confused with antimony, tin, and lead Not until about 1740 was it identified as a distinct substance, and its properties determined

35. Occurrence

Bismuth occurs free in nature, and it is in this form that it is most often found It also occurs as the oxide ($Bi_2O_3 \cdot H_2O$) called *bismite*, and the sulfide (Bi_2S_3) called *bis-*

muthenite Some bismuth is produced in the United States as a by-product of lead smelters and refineries The chief sources of the element and its compounds are found in the United States, Bolivia, Canada, and Spain. The metal is recovered from ores containing free bismuth by melting and separating the molten metal from the earthy portion of the ore The sulfide ore is roasted to form the oxide, which is then reduced by means of carbon The normal annual production is about 2000 tons from all sources

36 Properties

Bismuth is a silvery gray metal with a reddish tint It occurs in one form only: this is crystalline, lustrous, hard, and brittle. Its specific gravity is 9 8, it melts at 270°, and boils at 1450°

Bismuth burns to form the oxide Bi_4O_6, but at low temperatures it reacts with oxygen very slowly and forms only a thin coat of oxide, which protects the metal from further oxidation It combines directly, but not very vigorously, with the halogens, and also combines with sulfur It dissolves readily in nitric acid to form the nitrate ($Bi(NO_3)_3$) This behavior is different from that of the other elements of this family. Antimony, for example, reacts with nitric acid to form first the oxide, which upon heating and further treatment with nitric acid gives antimonic acid, H_3SbO_4 The formation of the nitrate by bismuth shows its definitely metallic character in contrast to the non-metallic nature of the other members of its family The element also dissolves in concentrated sulfuric acid, in much the same manner that copper does, to form the sulfate ($Bi_2(SO_4)_3$) It slowly dissolves in hydrochloric acid, in the presence of air, to form the chloride ($BiCl_3$)

37. Compounds

In practically all its compounds, bismuth acts as a trivalent metal, forming simple salts such as $BiCl_3$ and $Bi(NO_3)_3$ Its hydride, *bismuthine* (BiH_3), is an extremely unstable compound and very little is known about it It has none of the basic properties possessed by ammonia The most familiar oxide is Bi_4O_6, which forms when the metal is heated in the air. The monoxide BiO is prepared by heating basic bismuth oxalate $(BiO)_2(C_2O_4)$, and the pentoxide, Bi_2O_5, is formed by the action of vigorous oxidizing agents upon the trioxide

The trioxide is a yellow solid It does not react with bases and therefore has no acid properties It dissolves in acids, and when the solutions are evaporated, normal salts — such as the chloride, nitrate, or sulfate — are obtained as crystals These salts hydrolyze readily, when water is added, to form basic salts

$$(Bi^{+++} + 3\,NO_3^-) + 2\,HOH \rightleftarrows Bi(OH)_2NO_3 + 2\,(H^+ + NO_3^-)$$

$$(Bi^{+++} + 3\,Cl^-) + 2\,HOH \rightleftarrows Bi(OH)_2Cl + 2\,(H^+ + Cl^-)$$

$$Bi(OH)_2Cl \rightleftarrows H_2O + BiOCl \downarrow$$

Bismuth oxychloride may be regarded as a salt of the base, *bismuthyl hydroxide*, BiO(OH) The oxychloride is known as *pearl white* and is used as a white paint pigment and in face powders The basic nitrate is best known as *bismuth subnitrate* The commercial preparation, which contains some bismuthyl hydroxide, is used medicinally as an antiacid in treating digestive troubles, and in the treatment of ulcers and skin diseases The subcarbonate of bismuth, $(BiO)_2CO_3$, is used for similar purposes The addition of sodium, potassium, or ammonium hydroxide to the solution of a bismuth salt causes the precipitation of the hydroxide, $Bi(OH)_3$ Unlike the corresponding hydroxide of antimony ($Sb(OH)_3$), this compound is not amphoteric, and consequently does not dissolve in an excess of the base

The pentoxide is relatively inactive It does react, however, with very concentrated solutions of sodium hydroxide to form sodium bismuthate, $NaBiO_3$, which hydrolyzes

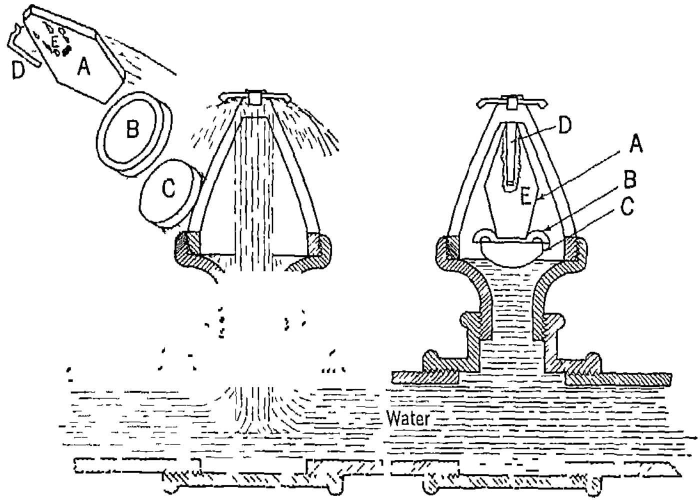


Figure 237 Automatic Sprinkler
D is made of the low-melting alloy solder, it holds the strut composed of A, B, and C in place When D melts, the pressure of the water throws A, B, and C out of the way, and the water escapes through the opened valve

in water, or reacts when an acid is added, to form the very weak acid, $HBiO_3$. This acid and its salts correspond to nitric acid and the nitrates, and show that, in its highest valence state, bismuth possesses, to a slight degree, the non-metallic and acid-forming properties of the other members of the family Bismuthic acid is a very powerful oxidizing agent It is used in analytical chemistry in detecting and estimating manganese It oxidizes manganous (Mn^{++}) ion to permanganate (MnO_4^-) ion

Bismuth trisulfide, Bi_2S_3, is precipitated as a brown compound when hydrogen sulfide is passed into a solution containing a bismuth salt Like the trioxide, it has no acid properties and consequently does not dissolve in solutions of sodium or ammonium sulfide to form thio salts Advantage is taken of this difference in behavior in separating bismuth from arsenic and antimony in the analytical laboratory

38 Uses of Metallic Bismuth

Metallic bismuth is used in the preparation of many alloys The presence of bismuth in these alloys gives low melting points and prevents shrinkage upon solidification, since bismuth expands upon cooling Examples of these alloys and their composition are given below

	Bi	Pb	Sn (Parts)	Cd	Melting Point
Wood's metal	50	25	12 5	12 5	71°
Rose's metal	50	25	25		94°

These low-melting alloys are used for many purposes electrical fuses, automatic fire alarms, automatic sprinkler systems, releases on automatic fire doors, and safety plugs for boilers Most of these applications are of value in the prevention and control of fires When slightly heated, the bismuth alloy melts, releasing water from the sprinkling systems, closing an electrical circuit which rings a bell; or automatically removing the stops that hold open fire doors Bismuth alloys are also used as anti-friction metals to some extent

Review Exercises

1 Summarize in tabular form the properties of the elements of the nitrogen family Point out the changes in the properties of the elements from nitrogen to bismuth The summary should include typical compounds of the elements as well as the elements themselves The following compounds should be considered hydrides, chlorides, oxides, acids, bases, typical salts, and sulfides.

2. If a sample of rock phosphate contains 80 per cent of $Ca_3(PO_4)_2$, how much of this material would be required for the production of one ton of superphosphate (including the calcium sulfate produced)? Consider superphosphate as $Ca(H_2PO_4)_2$.
3. What weight of (1) phosphorus and (2) phosphoric acid could be produced from the weight of rock phosphate calculated above?
4. Show why a solution of primary sodium phosphate is slightly acid, whereas a solution of secondary sodium phosphate is alkaline
5. Which should have a higher pH, a solution of primary sodium phosphate or primary ammonium phosphate? Explain
6. Starting with rock phosphate, outline a series of reactions which could be used to prepare the salt $NaPO_3$
7. How would you proceed to bring about the transformations indicated below? $Sb_2S_3 \longrightarrow Sb$, $Sb \longrightarrow SbOCl$, $Na_2HPO_4 \longrightarrow Na_4P_2O_7$, $Bi \longrightarrow Bi_2(SO_4)_3$, $As \longrightarrow H_3AsO_4$, $Ca_3(PO_4)_2 \longrightarrow H_3PO_4$, $Ca_3P_2 \longrightarrow PH_3$, $NaAsO_2 \longrightarrow As_2S_3$
8. Explain the meaning of the term *amphoteric hydroxide* What hydroxides of the members of this family are amphoteric and which are not? Illustrate the behavior of one of the hydroxides that is amphoteric and one that is not amphoteric
9. Suggest two methods of separating bismuth from arsenic, starting with a solution which contains $BiCl_3$ and $NaAsO_2$ Write equations for all necessary reactions
10. Identify arsine, bismuth subnitrate, Wood's metal, tertiary sodium phosphate, meta-arsenic acid, bismuth oxychloride, bismuthic acid, Marsh's test, Paris green, white arsenic, ammonium thioarsenite, and arsenopyrite
11. Show the relationships between the three phosphoric acids and their anhydride
12. Write equations for the following reactions

(1)	$BiCl_3 + NaOH \longrightarrow$
(2)	$Na_2HPO_4 + CuCl_2 \longrightarrow$
(3)	$P + HNO_3 \longrightarrow$
(4)	$BiOCl + H_2S \longrightarrow$
(5)	$Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2 + C \longrightarrow$
(6)	Na_2HPO_4 (heat) $\longrightarrow$
(7)	$H_3AsO_3 + (H) \longrightarrow$
(8)	$Na_3PO_4 + H_2O \longrightarrow$

13. Write an equation for the reaction between arsenic trisulfide and sodium sulfide, Na_2S Show that this reaction is similar to that which occurs when As_4O_6 dissolves in a solution of NaOH.
14. Account for the natural occurrence of bismuth and antimony in the free state. Why is phosphorus not found in the free state?
15. Given a sample which may be phosphorus, bismuth, arsenic, or antimony. What physical appearances or properties would you look for as means of distinction? How would you proceed by chemical methods to determine which of the elements is present, assuming that the sample contains only one of the four?
16. Why is antimony sulfide not hydrolyzed in the same manner as antimony chloride?
17. In using the Marsh test, the mirror of arsenic produced in the tube of the apparatus weighed 10 mg The material tested weighed 10 g and contained As_4O_6 What weight of As_2O_3 was present per 100 g of the material tested?
18. What reactions can be used to produce the following changes in the order indicated $As_4O_6 \longrightarrow As_2S_3 \longrightarrow Na_3AsS_3 \longrightarrow As_2S_3$?
19. Starting with 10 g of As_4O_6, what weight of As_2S_3 should one obtain by the series of reactions in 18, assuming that there are no losses?
20. What weight of primary sodium phosphate can be produced from the phosphoric acid made by the oxidation of 10 g of phosphorus with nitric acid?
21. To one liter of 0 1 N solution of orthophosphoric acid, sufficient calcium chloride is added to precipitate the phosphate ion completely What weight of $Ca_3(PO_4)_2$ can be produced by this procedure?
22. Name the compounds corresponding to the following formulas. $NaBiO_3$, $SbOCl$, $NaSbO_2$, $(NH_4)_3AsS_4$, $Pb_3(AsO_4)_2$, $CaHPO_4$, K_2HPO_4, $NaPO_3$, $H_4P_2O_7$, and Ca_3P_2.

References for Further Reading

Chamberlain, J S, *Chemistry in Agriculture* New York The Chemical Foundation, 1926

Foster, W, *Romance of Chemistry*, chap XIV D Appleton-Century Company

Howe, H E., *Chemistry in Industry*, vol I, chap VIII, vol II, chap. XIII

Roush, G A, and A. Butts, *Mineral Industry* New York McGraw-Hill Book Company, published annually.

Waggaman, W H, *Phosphoric Acid, Phosphates, and Phosphate Fertilizers.* New York Reinhold Publishing Company, 1927

Arsenic *Chem and Met Eng*, **23**, 957 (1921), **24**, 527 (1921), **27**, 1141, 1191, 1195, 1201, 1234, 1241 (1922)

Bismuth (alloys) *Ind and Eng Chem*, **27**, 1464 (1935).

Insecticides *J Chem. Ed*, **6**, 1100, 1243 (1929), **7**, 2301 (1930)

Matches *J Chem Ed*, **6**, 1359 (1929), **18**, 116 (1941)

Phosphate Rock and Fertilizers *Chem and Met Eng*, **29**, 393 (1923), *Ind. and Eng Chem*, **23**, 14 (1931), **34**, 13 (1942), *J Chem Ed*, **3**, 655 (1926), **6**, 899 (1929), **11**, 477 (1934).

Phosphorus: *J Chem Ed*, **4**, 1105 (1927)

34

SILICON AND RELATED ELEMENTS

That silica or siliceous earth is composed of a combustible body united with oxygen, was demonstrated by Sir H Davy To this substance, on the supposition of its being a metal, the term silicium was applied

CHEMISTRY TEXT OF 1828

1 Introduction

The family to which silicon belongs is in group four of the periodic classification and includes carbon, titanium, zirconium, and hafnium These elements are acid forming (non-metallic) in character, although metallic and base-forming properties increase with increasing atomic weights as in other families Boron of group three is the only element of that group that does not show decided metallic properties In some respects the element and its compounds resemble silicon and its compounds, the principal compounds of both elements, for example, are those in which the elements appear in negative radicals or ions, such as $SiO_3^{=}$ and $BO_3^{\equiv}$. For these reasons the chemistry of boron is discussed in this chapter

SILICON

2 Occurrence

Silicon does not occur in nature as the free element Its compounds, however, are very abundant, forming about 87 per cent of the solid crust of the earth The element is second only to oxygen among the constituents of the outer portion of the earth, which contains about 26 per cent of silicon Among minerals, including rocks and soils of all kinds, silicon plays the fundamental rôle, just as carbon does in the compounds associated with organic matter

One of the most abundant compounds of silicon is the oxide called silica, SiO_2 This occurs most abundantly in sand and in sandstone It also occurs in many crystalline forms including several varieties of quartz — *rose quartz*, *amethyst*, *milky quartz*, and *rock crystal* — and chalcedony, carnelian, onyx, agate, flint, jasper, and opal (page 532) Other minerals containing silicates of different kinds include granite, shale, clay, marl, micas, feldspars, asbestos, tourmaline, topaz, and many others These are discussed at greater length on page 532

3. Preparation of the Element

Small samples of silicon can be prepared by reducing silica by means of powdered aluminum or magnesium

$$3\ SiO_2 + 4\ Al \longrightarrow 2\ Al_2O_3 + 3\ Si$$

The mixture must be strongly heated The aluminum melts and dissolves the silicon as it is formed As the solution cools, the silicon separates as metal-like crystals, and the aluminum is removed by dissolution in an acid The element is also prepared by reducing its chloride, $SiCl_4$, with metallic sodium Commercially, silicon is now produced by reducing the oxide with carbon in an electric furnace Some difficulty is encountered in preventing the silicon and carbon from reacting to form a carbide, but a product containing 98 per cent of silicon is

made by this reaction. If a mixture of silica and the oxide (Fe_2O_3) of iron is reduced by carbon, an alloy of iron and silicon, called *ferrosilicon*, is produced. Since the principal use of silicon is in the preparation of steels of special properties, ferrosilicon, instead of pure silicon, is often produced

4. Properties

Like carbon, silicon has a crystalline form, and also what is often called an amorphous form. The latter is a brown powder that really consists of very small crystals Crystalline silicon has a structure resembling that of diamond It is hard enough to scratch glass, has a density of 2 4, melts at 1420°, boils at 2600°, and is a fair conductor of electricity Crystalline silicon is less active in chemical reactions than the amorphous form.

The element reacts readily with the halogens to form SiF_4, $SiCl_4$, $SiBr_4$, and SiI_4. With fluorine the element reacts spontaneously and is ignited by the heat liberated in the reaction Amorphous silicon combines with iodine only when the mixture of the elements is heated to a red heat Silicon burns when heated in the presence of oxygen, but combustion is retarded by the formation of a coat of the oxide that forms on the surface It reacts slowly with steam to liberate hydrogen

$$Si + 2\ H_2O \longrightarrow SiO_2 + 2\ H_2$$

It dissolves readily in sodium hydroxide, forming sodium silicate and hydrogen (page 110)

$$Si + 2\ (Na^+ + OH^-) + H_2O \longrightarrow (2\ Na^+ + SiO_3^{=}) + 2\ H_2.$$

It dissolves in a mixture of HNO_3 and HF, but not in HCl or H_2SO_4

$$3\ Si + 4\ (H^+ + NO_3^-) + 12\ HF \longrightarrow 3\ SiF_4 + 8\ H_2O + 4\ NO$$

When heated, it also reacts with sulfur (SiS_2), carbon (SiC), nitrogen (Si_3N_4), and many metals The compounds with the metals are called *silicides* Typical silicides are Li_3Si, Mg_2Si, FeSi (ferrosilicon), and $CoSi_3$

5. Uses

Although one of the most abundant of the elements, silicon in its free state has few uses It is an essential, however, in the steel industry. Ferrosilicon is added during the production of steel as a deoxidizing agent to remove dissolved oxygen, which weakens the finished product It also removes the iron carbide, Fe_3C, in iron and thus produces a soft, gray iron instead of a harder, white product. Silicon steel contains up to 5 per cent of silicon This variety of steel has desirable magnetic properties and is used in making the cores of transformers and electromagnets If 15–16 per cent of silicon is added, the steel is very hard and resistant to corrosion and the attack of acids *Duriron* and *Tantiron* are alloy steels of this kind. The steel used in making springs contains manganese and silicon An alloy of aluminum and silicon is used in automobile manufacture Uses of silicon compounds will be mentioned as these compounds are discussed

6. Hydrides

Silicon forms several compounds with hydrogen These are SiH_4, Si_2H_6, Si_3H_8, Si_4H_{10} Si_nH_{2n+2} They are analogous to certain hydrogen-carbon compounds Several of these, particularly SiH_4, are formed when magnesium silicide is treated with dilute HCl

$$Mg_2Si + 4\ (H^+ + Cl^-) \longrightarrow 2\ (Mg^{++} + 2\ Cl^-) + SiH_4$$

The hydrides ignite spontaneously in the air and react with cold water to form silicon dioxide and hydrogen

7 Halides

The halides of silicon have the general formula SiX_4 They can be prepared by the direct combination of silicon and the halogens, but the combination is less readily ac-

complished as the atomic weight of the halogen increases

Silicon tetrafluoride (SiF_4) is not prepared by direct combination, because of the difficulty of obtaining free fluorine and free silicon It is usually made by allowing hydrofluoric acid to act upon silica or a silicate

$$SiO_2 + 4\,HF \longrightarrow 2\,H_2O + SiF_4 \uparrow$$
$$CaSiO_3 + 6\,HF \longrightarrow CaF_2 + SiF_4 \uparrow + 3\,H_2O$$

It is a colorless, non-combustible gas, which fumes in moist air With water it hydrolyzes as follows

$$SiF_4 + 4\,HOH \longrightarrow H_4SiO_4 + 4\,HF$$

A part of the silicic acid precipitates as H_4SiO_4 or H_2SiO_3 $H_4SiO_4 \longrightarrow H_2O + H_2SiO_3$ A part reacts with more hydrofluoric acid to form *fluosilicic acid*

$$H_4SiO_4 + 6\,HF \longrightarrow H_2SiF_6 + 4\,H_2O$$

Fluosilicic acid is a moderately strong electrolyte It is sometimes used to detect potassium ion in the presence of sodium ion, since K_2SiF_6 is not very soluble while Na_2SiF_6 dissolves readily.

Silicon tetrachloride ($SiCl_4$) is produced when chlorine is passed over a heated mixture of silica and carbon It is also made by the action of chlorine upon the carbide of silicon The chloride hydrolyzes completely When it comes into contact with moist air it fumes strongly, producing a dense smoke-cloud which consists of droplets of hydrochloric acid solution and small particles of silicic acid

$$SiCl_4 + 4\,H_2O \longrightarrow 4\,HCl + H_4SiO_4$$

If ammonia is present, it reacts with the hydrogen chloride and produces a still denser smoke Mixtures of this kind are used to make smoke screens Titanium tetrachloride is similarly used.

8. Silicon Dioxide

Silicon forms two oxides, the monoxide, SiO, and the dioxide, SiO_2. The former is made by reducing the dioxide with carbon under controlled conditions It has a yellowish-brown color and is relatively unimportant

The dioxide, commonly called silica, occurs in nature in many forms Silicon occurs chiefly as silica or in the silicates which are derivatives of this oxide Pure silica occurs as beautiful, colorless crystals of *quartz*, which is also called *rock crystal* The rock crystals belong to the hexagonal system and are of two different varieties, "right-handed" and "left-handed" One of these bears the same relation to the other as an object bears to its image in a mirror The crystals grow to enormous size in nature, some of those which are found weigh several hundred pounds Small amounts of impurities are sometimes present, and these give crystals of characteristic colors The *amethyst* is quartz plus a trace of an oxide of manganese Small air bubbles are responsible for the appearance of *milky quartz* Rose quartz, onyx, jasper, agate, flint, opal, petrified wood, and chalcedony are other forms of impure silica The dioxide is also present in granite and in gneiss, and constitutes most of the material in sand and sandstone

Some silica is present in a few forms of



Courtesy of Johns-Manville Company

Figure 238. Diatomaceous Earth, Magnification 380 X

animal and plant life, such as bamboo, rushes, straw, feathers of certain birds, and sponges Small organisms that live in water, called diatoms, have skeletons of silica Collections of these skeletons form deposits of diatomaceous earth or *kieselguhr* This material is porous and very adsorbent; hence, it is widely used to adsorb colored substances from oils and other liquids It is also used in soaps and in metal polishes as a mild scouring powder

When quartz is heated to about 870°, it changes into the crystalline form known as *tridymite*, and at 1450° the latter changes into a third crystalline modification, called *cristobalite* When heated to temperatures above 1700°, quartz gradually softens, and eventually forms a thick liquid This is somewhat like glass and can be used to make beakers, tubing, crucibles, flasks, and other laboratory articles Vessels made of fused quartz are expensive but have many desirable properties, because of the small coefficient of expansion of quartz, they are not likely to break when heated and suddenly cooled A beaker made of quartz can be heated to redness and then immersed in ice-water without breaking Quartz also resists the chemical action of practically all reagents, except strongly alkaline solutions or fused alkalies, and is less soluble in water than glass.

Quartz also allows ultraviolet light to pass through it, while ordinary glass does not Since ultraviolet light rays are thought to have desirable physiological effects in the treatment of certain diseases, windows in the sun-rooms of hospitals are sometimes made of quartz instead of glass The tubes in mercury vapor lamps — used to produce ultraviolet light — are also made of quartz

If quartz is heated until it softens, bubbles of different gases, including air and water, make the quartz opaque This is called vitreous quartz and is used to make many kinds of apparatus, particularly large quartz tubes and evaporating dishes Clear quartz is made by reducing the pressure in the furnace in which it is melted The decreased pressure causes most of the bubbles of gas to escape. A higher temperature makes the fused quartz more fluid and aids in the release of the bubbles A high pressure is desirable as the quartz cools, since this tends to compress into negligible volumes the bubbles that do not escape

9 Chemical Properties of Silica

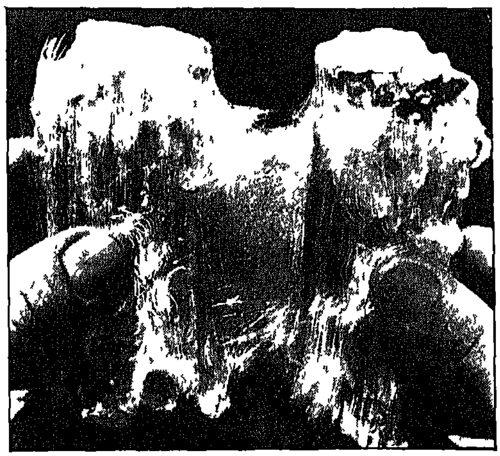
Silica does not dissolve in water, and since it has no basic properties it is also insoluble in acids (except hydrofluoric) It is the anhydride of silicic acid, and consequently reacts with (fused) alkalies, such as NaOH or KOH, to form silicates Several acids and their salts are derivatives of this anhydride When heated with certain oxygen salts, whose acid anhydrides are volatile, it forms silicates and releases the oxide of the non-metal of the salt

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + CO_2 \uparrow$$
$$Na_2SO_4 + SiO_2 \longrightarrow Na_2SiO_3 + SO_3 \uparrow$$
$$CaCO_3 + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3 + CO_2 \uparrow$$

These reactions are important in the manufacture of glass

10 Silicic Acid

When a solution of sodium silicate is acidified, there is formed a gelatinous precipitate, which is commonly called silicic acid A colloidal dispersion of this substance is produced if a solution of sodium silicate is mixed with a large excess of hydrochloric acid The gelatinous precipitate is really hydrated silicon dioxide, $SiO_2.xH_2O$, in which the



Courtesy of Johns-Manville Company

Figure 239 Crude Asbestos Fiber Mined in Quebec

quantity of water combined with silica varies over a considerable range. Frequently, however, the hydrous oxide is called silicic acid and a definite formula is assigned to it largely as a matter of convenience. Because salts (silicates) corresponding to their formulas are known among mineral substances or have been prepared, several hypothetical silicic acids are frequently mentioned in the literature of chemistry.

Orthosilicic acid is H_4SiO_4. Many minerals are salts of this hypothetical acid. Some of these are

Mica	$KH_2Al_3(SiO_4)_3$
Willemite	Zn_2SiO_4
Zircon	$ZrSiO_4$
Forsterite	Mg_2SiO_4
Pyrope	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$
Andalusite	$(AlO)AlSiO_4$

Metasilicic Acid, H_2SiO_3, is the hypothetical acid corresponding to many other natural silicates, among which are

Chrysocolla	$CuSiO_3 \cdot 2\,H_2O$
Wollastonite	$CaSiO_3$
Talc	$H_2Mg_3(SiO_3)_4$
Beryl	$Be_3Al_2(SiO_3)_6$
Asbestos	$Mg_3Ca(SiO_3)_4$

Other silicates correspond to the *polysilicic acids*. The hypothetical *disilicic acids*, $H_6Si_2O_7$, $H_4Si_2O_6$, and $H_2Si_2O_5$, are considered as the products resulting from the loss of one, two, and three molecules of water, respectively, by two molecules of orthosilicic acid. Such compounds are sometimes called *condensed acids*. For example

$$2\,H_4SiO_4 - H_2O \longrightarrow H_6Si_2O_7$$

The *trisilicic acids* are formed in a similar manner by the loss of different numbers of molecules of water by three molecules of H_4SiO_4. Some of the trisilicates found as minerals are

Orthoclase	$KAlSi_3O_8$
Natrolite	$Na_2Al_2Si_3O_{10}$
Albite	$NaAlSi_3O_8$.

The colloidal state of silicic acid or hydrated silicon dioxide has the ability to adsorb certain ions from water solutions, and the adsorbed substances are not easily removed by water. This property of silicic acid, which is always present to some extent in soils, is responsible in part, for the retention by the soil of potassium salts and nitrates, both of which are essential to fertility. The retention of potassium by soils also depends upon the presence of zeolites, which are hydrated sodium-calcium-aluminum silicates. When water containing potassium salts in solution comes into contact with zeolites, the sodium which they contain is replaced by potassium, and sodium ion is released in the solution.

11 The Structure of the Silicates

The natural silicates are crystalline substances, and their crystal lattices are composed of metallic ions and different silicon-oxygen ions. Some contain the SiO_4^{-4} ion, Section 10. This ion has a tetrahedral structure (Figure 240) with a silicon atom at the center and four oxygen atoms at the corners of the tetrahedron. The metallic ions lie between adjacent tetrahedra, forming a pattern that resembles the lattice of sodium chloride.

The disilicate ion, $Si_2O_7^{-6}$, consists of two SiO_4^{-4} tetrahedra which share one atom of oxygen between them (Figure 241). In the trisilicate ion, $Si_3O_9^{-6}$, three tetrahedra are involved, each of which shares one atom of oxygen with each of the other two (Figure 242). The SiO_4^{-4} tetrahedra in other silicates, such as $CaMg_3(SiO_3)_4$, one of the forms of asbestos, are joined together

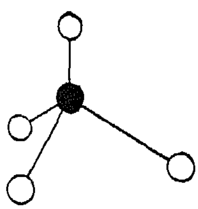


Figure 240 Tetrahedral Structure of the Silicate Ion

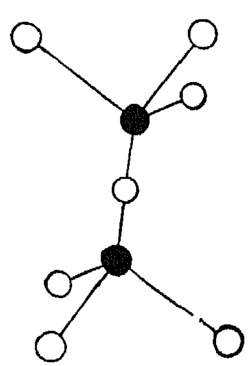


Figure 241 Disilicate Ion with Two Tetrahedra Sharing One Atom of Oxygen

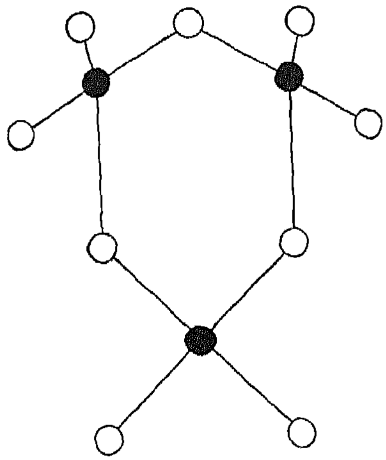


Figure 242 The Trisilicate Ion with Three Tetrahedra Each Sharing Two Oxygen Atoms

by sharing oxygen atoms to form long chains, with metallic ions tending to bind the chains together by electrostatic attraction (Figure 243). The micas consist of sheets containing tetrahedra that share oxygen atoms. The sheets are weakly held together by ions of the metals. Mica readily splits into thin sheets for this reason. In still other silicates, especially in the feldspars, the tetrahedra are joined to form a three-dimensional network, leaving open spaces in which the ions of the metals and sometimes molecules of water are held.

12 Silica Gel

When silicic acid jelly is dehydrated by heating at 300° under reduced pressure, until it contains only a small percentage of water, the product is called *silica gel*. This substance has excellent adsorbing properties for gases and the vapors of many substances. Some of the substances adsorbed are nitrogen, sulfur dioxide, benzene, nitrogen dioxide, and the vapors of practically all volatile organic liquids. The gel is heated, when it has adsorbed its full capacity, to release the adsorbed substances. Because of this property, silica gel serves as a contact catalyst in many reactions.

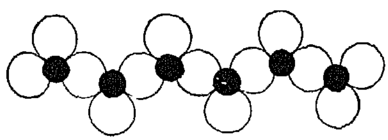


Figure 243

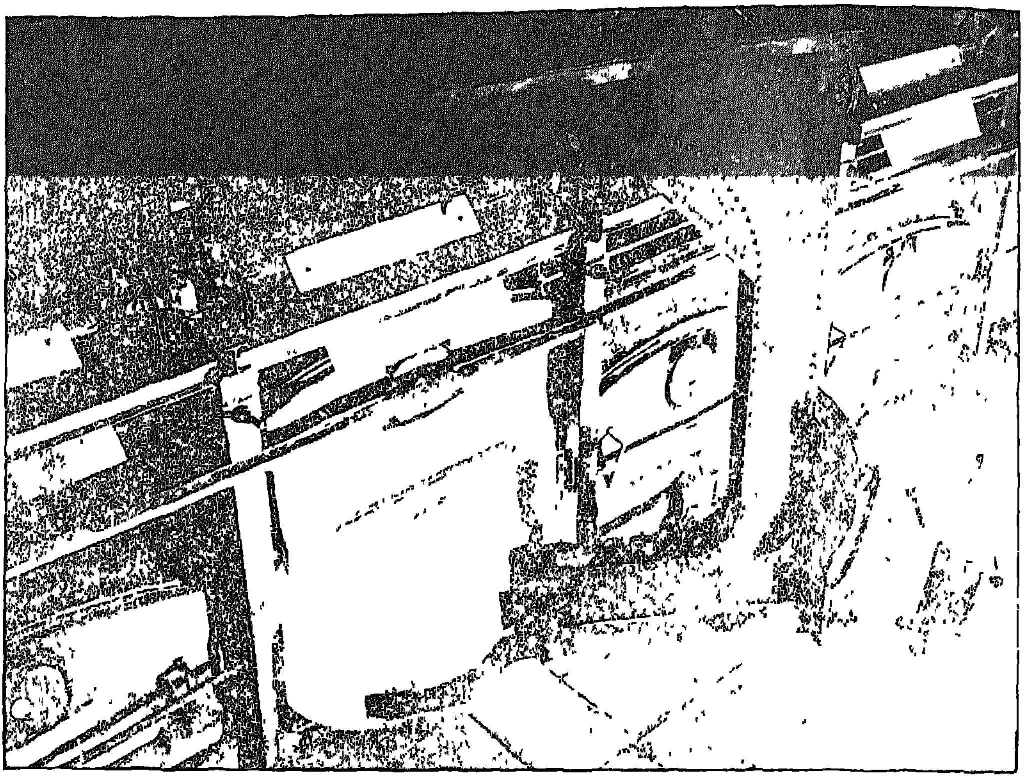
13 Sodium Silicate

Sodium silicate (Na_2SiO_3) is made by heating silica with sodium hydroxide or sodium carbonate (page 533). It is usually marketed as a concentrated, viscous solution and is commonly known as *water glass*. As the solution is heated, it becomes more viscous and finally gives a hard, glass-like mass. Since it is the salt of a strong base and a weak acid, sodium silicate hydrolyzes in water to give strongly alkaline solutions. Because of this property, it is used in some soaps and washing powders. It is also used as an adhesive in making boxes of pasteboard; in rendering materials fireproof, as a preservative of eggs, in the manufacture of cement and mortars, and as a coating on porous surfaces to make them waterproof.

14 Glass

Glass-making dates back to many centuries before the Christian Era. The Egyptians made and used glass at least as early as 1400 B.C. Glass is usually a mixture of silicates, but some of the silica may be replaced by the oxide of boron, B_2O_3, or the oxides of certain other non-metallic elements. The metals in common, soft glass are sodium and calcium. The sodium may be replaced by potassium in hard glass, which does not soften until it has been heated to relatively high temperatures. The substitution of other materials produces glass of special properties. Ordinary soft glass is made by heating together sand, sodium carbonate or sodium sulfate, and calcium carbonate (page 533). The product is clear, brittle, and amorphous; it has no crystalline structure and, upon the basis of physical properties, is classified as a supercooled liquid. Old glass is frequently found to have developed a crystalline structure. When it is heated, glass softens gradually but has no definite melting point.

Melted glass, as it comes from the pots of the glass-making furnace, is worked into different articles by means of a blowpipe, or the objects are blown in molds by compressed



Courtesy of Libbey-Owens-Ford Glass Company

Figure 244 Withdrawing a Pot of Molten Glass from Furnace

air. The latter practice has largely replaced the glass blower. Glass for window panes is first made into long cylinders, or it is drawn out into flat ribbons. The cylinders are cracked and softened in a furnace until they flatten out to form sheets of glass, which are then rolled to the desired thickness. Plate glass is made by rolling a mass of softened glass. All articles made of glass must be *annealed* by passing them through a long, heated chamber or a furnace that has a high temperature at the entrance and a low temperature at the exit. Annealing prevents the formation of strains in the glass by rapid cooling.

Common glass is a mixture of sodium and calcium silicates with an excess of silica. (See equations, page 533.) This glass — commonly called soda glass — is used for window panes, bottles, dishes, and many other articles. It softens at a relatively low temperature and is easily worked into different forms. The composition of different kinds of glass is shown in Table 31, in which the *approximate* percentages of the constituents are given.

Hard glass, which must be heated to a higher temperature than soda glass before it softens, is a potash glass. *Pyrex* brand is a sodium-aluminum borosilicate, in which there is an excess of silica. The lead-potash glasses are soft but have a high index of refraction and are very brilliant. The lead glasses are used as paste in making imitations of diamonds and other gems, lenses for optical instruments, and some cut glass articles. Jena glass, which at one time was imported into the United States in large quantities, is composed of zinc-barium borosilicates.

15. Color of Glass

Common glass is often slightly green in

TABLE 31

The Composition of Glass

Glass	SiO_2	Na_2O	CaO	K_2O	PbO	B_2O_3	As_2O_3	Al_2O_3
Soda Glass	75	15	8					2
Optical Glass	71	5	10	13			0.8	0.2
Pyrex Brand	80.6	3.8	0.4	0.6		11.3		2
Potash Glass	80	0.6	7	12				0.4
Lead Glass	55			11	33			1

color because of the presence of small amounts of ferrous silicate. This color is changed to the less noticeable yellow of ferric silicates by the addition of manganese dioxide as an oxidizing agent during the manufacture of the glass. Blue glass is made by adding cobalt to form cobalt silicate. Colloidal dispersions of copper and gold produce red or ruby glass. Selenium decolorizes green glass and is also used to make red glass. Violet glass contains manganese, and green glass, chromium or copper. Opaque or white glasses are produced by adding substances such as stannic oxide, calcium fluoride, and boric acid, which are suspended in the glass, or which melt without reacting with the other constituents.

16. Special Kinds of Glass

The non-shattering glass now used in automobiles and in bullet-proof windows is made by placing sheets of cellulose acetate between layers of sheet glass. Recently, inexpensive commercial glass that transmits ultraviolet light has been produced for use in hospitals and elsewhere as a substitute for quartz. A strong, flexible plate glass, which crumbles when it is broken, is made by suddenly cooling (tempering) the surface of plate glass in a stream of cold air.

Glass bricks are used in constructing walls of buildings, thus making windows unnecessary. This use of glass is important in air-conditioned buildings. Spun glass, or glass fibers, consists of filaments made by drawing out softened glass through dies. These filaments can be woven into fabrics, which are used, for example, in making window curtains. Spun glass is also used as a means of heat insulation and as a filter for gases and liquids. Invisible glass can be produced by coating the surface with a thin layer of certain kinds of soaps or of sodium fluoride. Glass is visible because of the light that it reflects. The layer on the surface of invisible glass interferes with reflection.

17. Uses of Silicates

In addition to their use in the manufacture of glass, silica and silicates are essential raw materials in the cement industry and in the manufacture of brick, tile, porcelain, terra cotta, and other *ceramics*. Many of the natural silicates are used in large quantities for various purposes. Mica is used as an electric insulator, as a decorative material ("snow"), in paints, and in the windows of stoves. Asbestos is used as an insulating material around hot water, hot air, and steam pipes; in the manufacture of fireproof fabric, and with cement in the manufacture of fireproof shingles. Talc is used in "talcum powder," soap, paint, rubber, and paper. Soapstone is utilized for switchboards, table tops, and sinks; in composition it is much like talc. Manufactured zeolites (page 534) are used in softening water. Silica is used as a flux, as in the production of phosphorus from rock phosphate. It reacts with calcium oxide to form the easily fused calcium



Courtesy of Corning Glass Works

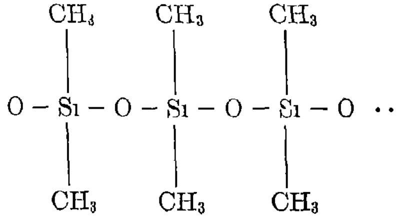
Figure 245 Fabrication of a Soxhlet Extractor

silicate (slag) Since it is the oxide of a non-metal, silica is an acid flux and is added when a basic material is to be converted into slag Conversely, when silica is the impurity to be removed from an ore, a basic flux, such as calcium oxide, is added. This is usually provided in the form of calcium carbonate, which reacts with the silica to form calcium silicate and to liberate carbon dioxide

Rock wool is made from certain natural silicates and from blast-furnace slag, which is largely composed of silicates The silicate is fused and a thin stream of the liquid is subjected to a blast of steam, which breaks up the stream into drops Under the pressure of the steam blast, the viscous liquid of each drop is forced out into a fine thread, which quickly solidifies Masses of these threads make efficient insulation against loss of heat or, when placed in the walls and attics of houses, protect the interiors in summer from the heat outside

18 Silicones

These interesting compounds have recently received considerable attention Their structures consist of SiO_2 groups linked together in the form of chains or rings In addition to oxygen atoms, organic radicals, such as CH_3 or C_2H_5, are also attached to the atoms of silicon A simple silicone may be represented as follows·



The bonds that unite the different units of the chain are oxygen-silicon bonds (O–Si). There are several types of silicones Those that have a chain structure are usually oily liquids and are used as lubricants in airplane motors Other silicones resemble rubber, resins and other plastic materials They are used for electrical insulation on wire, as waterproof coatings on cotton and wood, and for several other purposes.

BORON

19 Occurrence

Boron is not an abundant element, it constitutes about 0 001 per cent of the earth's crust It occurs as boric acid, H_3BO_3, and as salts of condensed boric acids The Stassfurt deposits contain magnesium borate. Deposits in Death Valley, California, contain *ulexite*, $NaCaB_5O_9\ 8\ H_2O$ *Colemanite* ($Ca_2B_6O_{11}\ 5\ H_2O$), *rasorite* ($Na_2B_4O_7\ 4\ H_2O$), and *borax* ($Na_2B_4O_7\ 10\ H_2O$), are found in the Mohave Desert of California Borax is also produced during the recovery of potassium compounds from Searles Lake (page 390) The total annual production in the United States is about 300,000 tons, this is approximately 95 per cent of the normal production of the world

20. Preparation

Boron oxide is difficult to reduce, but the reduction can be accomplished by heating the oxide with magnesium

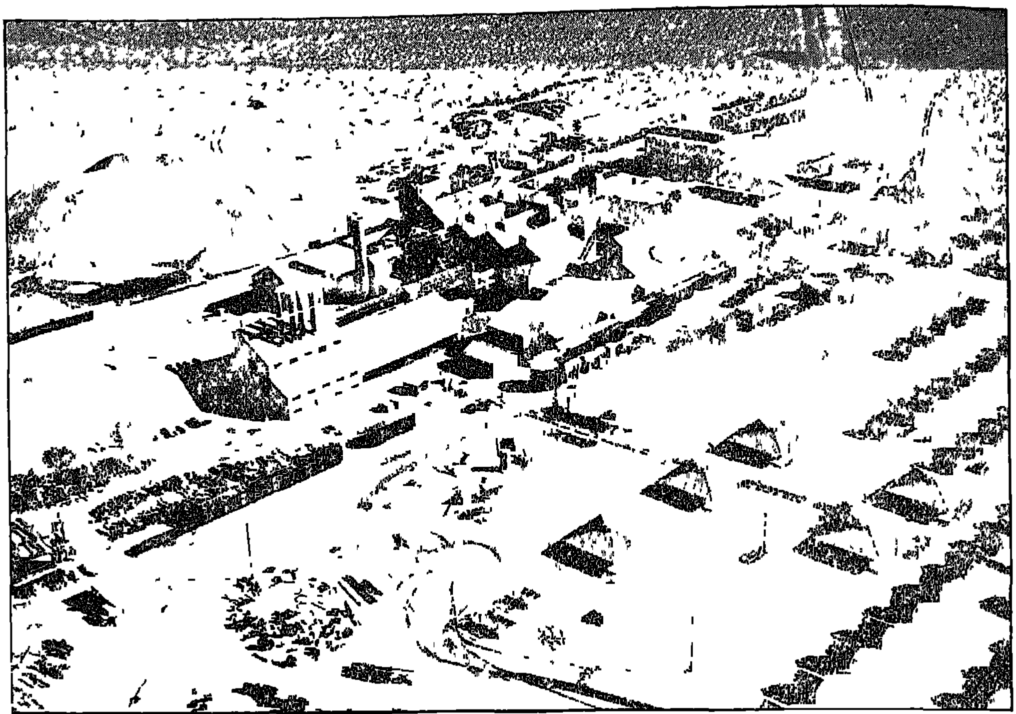
$$B_2O_3 + 3\ Mg \longrightarrow 3\ MgO + 2\ B$$

Some magnesium boride is formed at the



Courtesy of Libbey-Owens-Ford Glass Company

Figure 246 An Installation of Hard Tempered Safety Glass in Stands of a Baseball Park
Balls and bats hurled against the glass had no effect Spectators are given a clear view behind home plate.



Courtesy of Pacific Coast Borax Company

Figure 247 Plant Producing Borax at Boron, California

same time The excess of magnesium and the oxides are dissolved in an acid, and the boron is recovered as an impure, brown, amorphous solid, which melts at about 2000° and solidifies to form a very hard and brittle product Pure boron can be produced by reducing boron trichloride, BCl_3, by means of hydrogen under the influence of an alternating-current arc

21 Properties

The element burns with a green flame and oxidizes slowly at lower temperatures It combines directly with the halogens at elevated temperatures, except in the case of fluorine, in which it ignites spontaneously Its halide compounds are BF_3, BCl_3, BBr_3, and BI_3 These compounds are not salts but resemble the halides of the non-metals — that is, CCl_4, PCl_3, etc It forms a sulfide (B_2S_3) when heated with sulfur, and a nitride (BN) with nitrogen It does not dissolve in acid but does dissolve in melted alkalies, such as KOH, to form borates (K_3BO_3) It is oxidized by nitric acid to form boric acid (H_3BO_3) When heated with certain metals it forms borides (Mg_3B_2) In general, therefore, boron displays the chemical properties of a non-metal of valence number 3

22. Boric Acid

Orthoboric acid is usually prepared by heating a solution of borax with sulfuric acid

$$(2\,Na^+ + B_4O_7^{=}) + (2\,H^+ + SO_4^{=}) \longrightarrow (2\,Na^+ + SO_4^{=}) + H_2B_4O_7$$

$$H_2B_4O_7 + 5\,H_2O \longrightarrow 4\,H_3BO_3$$

Since it is not readily soluble, boric acid precipitates as thin flakes, which are pearl-like in color, and which are unctuous to the touch It is commonly known as *boracic acid*, and is used as an antiseptic, as a preservative, and as a glaze for some kinds of pottery It is a weak acid When heated moderately, boric acid loses a molecule of water and forms *metaboric acid*

$$H_3BO_3 \longrightarrow HBO_2 + H_2O$$

The *tetraboric acid* is formed upon further heating

$$4\ HBO_2 \longrightarrow H_2B_4O_7 + H_2O$$

23. Borax

Neutralization of boric acid by sodium hydroxide yields sodium tetraborate, $Na_2B_4O_7$. The hydrate, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$, which crystallizes from solutions at temperatures below 60°, is called *borax*. This substance is found, with calcium borate, in the Mohave Desert of California (page 539) and with potassium salts in Searles Lake (page 390). The minerals are converted into borax by treating them with water and adding sodium carbonate, which precipitates the calcium as calcium carbonate, and the borax is then crystallized by evaporating the solution. Rasorite ($Na_2Br_4O_7 \cdot 4\ H_2O$), which is also mined in California, is a source of borax. When treated with water the insoluble portions of the deposit are removed by filtration, and the product obtained by evaporation is the decahydrate, borax.

Borax is used in making certain kinds of glass, enamels, and glazes. Its solution is alkaline, since boric acid is very weak, and for this reason it is used as a mild alkali to soften water; in soaps, as an antiseptic, and as a preservative. It is also used as a flux in certain metallurgical practices. When heated it melts and the liquid cools to give a glass. This glass dissolves the oxides of certain metals. For this reason borax is sometimes used to free metallic surfaces from coats of oxides before welding or soldering. Small beads of the glass are made to dissolve metallic oxides in testing for the presence of certain metals. Cobalt oxide, for example, dissolves to form a blue bead. These reactions depend upon the presence of an excess of the acid anhydride, B_2O_3, in borax. The oxide of a metal reacts with this oxide to form a borate of the metal. The reaction may be explained by writing it in the form of the following equations

$$Na_2B_4O_7 \longrightarrow 2\ NaBO_2 + B_2O_3$$
$$B_2O_3 + CoO \longrightarrow Co(BO_2)_2$$

Borax is used in some kinds of glass to lower the melting point, to lower the coefficient of expansion, to increase the coefficient of refraction, and to decrease crystallization, to produce a high gloss on paper, as a mordant, and to clean hides and silk.

24. Other Compounds

Hydrides of boron — B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, $B_{10}H_{14}$ — are produced by the same methods as those of silicon. They are inflammable and react with water to form boric acid and hydrogen. *Sodium perborate*, $NaBO_3 \cdot 4\ H_2O$, sometimes assigned the formula $NaBO_2 \cdot H_2O_2$, is a vigorous oxidizing agent. It is used in bleaching and as an antiseptic, especially in treating certain conditions of the mouth and gums. It is made by the action of hydrogen peroxide upon sodium borate. The *carbide* of boron, B_6C, is very hard, almost as hard as diamond. *Boron nitride*, BN, is produced when the element is heated to about 700° in the air, in pure nitrogen, or in nitric oxide. It is a white powder and is interesting because it is one compound that can be made from free nitrogen, without much difficulty, by the direct combination of the elements.

TITANIUM

25. Occurrence and Preparation

Titanium occurs in the soil and in many natural silicates in which it replaces a part of the silicon, which it resembles very closely. It is fairly abundant in the earth's crust but it is distributed widely and occurs in no concentrated deposits. It occurs as *rutile* (TiO_2) and as *ilmenite*, an iron ore ($FeTiO_3$). These minerals are obtained in this country from Virginia, California, and Florida. Titanium is produced by reducing the oxide (TiO_2) by means of carbon in an electric furnace. The product is not pure but contains carbon and nitrogen as the carbide and nitride of titanium. A more nearly pure form of titanium is made by reducing the chloride ($TiCl_4$) with sodium. An alloy, known as ferrotitanium and analogous to

ferrosilicon, is produced when titanium-bearing iron ores are reduced with carbon. This alloy is used in making titanium steel, the titanium serves, as silicon does, to remove impurities and gives a steel of great strength and possessing the ability to withstand sudden stresses or shocks.

26 Properties and Compounds

Titanium is silvery-white in appearance, its specific gravity is 4.5, and its melting point is about 1800°. Unlike silicon, it shows the properties of a metal in some of its compounds and those of a non-metal in others. The dioxide (TiO_2) resembles silica very closely, however, in acting as an acid anhydride. As such it forms titanic acids which resemble the various acids of silicon. These include condensed acids as well as acids analogous to ortho and metasilicic acid. Ilmenite, $FeTiO_3$, for example, is a ferrous salt of metatitanic acid, H_2TiO_3. The fluoride of titanium also forms fluotitanic acid (H_2TiF_6), which is analogous to fluosilicic acid.

Besides the dioxide, the monoxide (TiO) and the trioxide (Ti_2O_3) are known. These are basic in character. Hence, titanium forms salts in which the element acts as a trivalent or a divalent metal. Examples of these compounds are the chloride, $TiCl_3$, $TiCl_2$, and the sulfate, $Ti_2(SO_4)_3$. Since titanium acts normally as a non-metal and forms stable compounds, such as TiO_2, in which its valence number is positive 4, these salts are vigorous reducing agents. At high temperatures, titanium reacts with nitrogen to form the nitride, TiN. The tetrachloride, $TiCl_4$, is not a salt. This substance hydrolyzes in moist air, producing dense clouds, and for this reason is used in making smoke-screens.

The dioxide, TiO_2, which is white, is used as a pigment in paints, porcelain, and other ceramic products. Marketed under various trade names, titantium pigments can be secured in the form of lead titanate, the pure dioxide, or the dioxide mixed with barium, calcium, and magnesium pigments.

ZIRCONIUM AND HAFNIUM

Zirconium occurs in nature in the mineral called zircon, which is zirconium silicate, $ZrSiO_4$, in baddeleyite, which contains the oxide, ZrO_2, together with the oxides of silicon and other elements, and as the free oxide, zirconia. The most important deposits of these minerals are found in Ceylon, Brazil, Norway, and in North Carolina and Florida of the United States. The element forms an alloy with iron called *ferrozirconium* which is analogous to ferrosilicon. The free element can be produced in the same manner as free silicon and titanium. It has some use in radio tubes and in some flashlight mixtures.

Zirconium is much more metallic in character than silicon and titanium. It forms the dioxide and also probably the oxides, ZrO and Zr_2O_3. The hydroxide corresponding to ZrO_2 dissolves in both acids and bases, and is consequently amphoteric. It dissolves readily in acids to form salts, such as $ZrCl_4$, or *zirconyl* salts, such as $ZrOCl_2$, in the latter, we may regard the hydroxide as reacting as the base $Zr(OH)_4 - H_2O \longrightarrow ZrO(OH)_2$. When the hydroxide dissolves in bases, *zirconates*, such as Na_2ZrO_3, are formed. The trichloride, $ZrCl_3$, and the dichloride, $ZrCl_2$, are both known.

The most important compound of zirconium is the oxide, ZrO_2, which is used in making brick for lining furnaces, crucibles, and other utensils or articles which must withstand high temperature without melting. The oxide is well suited for these purposes since it melts at about 2700°, is resistant to chemical action, and has a small coefficient of expansion. In these respects it resembles quartz. It is used sometimes in making opaque glass and enamels.

Hafnium is one of the more recently discovered elements (1923). It resembles zirconium very closely, so closely in fact that, prior to the discovery of the element, it was present but unrecognized in all of the zirconium minerals and in the prepared compounds of zirconium. The compounds of

the element are, therefore, similar to those of zirconium. The only difference, as we might expect, is a slightly greater tendency of the element, its oxides, and hydroxides, to display basic properties.

Review Exercises

1. Compare and contrast carbon and silicon, and the following compounds of the elements: the chlorides, the dioxides, the acids.
2. What is silica gel? For what purposes is it used?
3. What are the formulas of the sodium salts of orthosilicic acid, metasilicic acid, orthoboric acid, metaboric acid, one disilicic acid, and one trisilicic acid?
4. What is a *condensed acid*? Show the relation of the condensed silicic acids to H_4SiO_4.
5. Identify water glass, quartz, borax, $CaSiO_3$, rock crystal, ferrosilicon, fluosilicic acid, diatomaceous earth, orthoclase, zirconia, H_2TiO_3, rock or mineral wool, hafnium.
6. Why are solutions of sodium silicate and borax alkaline?
7. Explain the use of borax in soap, in cleaning metallic surfaces, and in analytical chemistry where it is used in testing for certain metals.
8. What is the chemical nature of glass? What is the difference in composition between soft and hard glass? How does the composition of Pyrex glass differ from that of ordinary soft glass?
9. Why is calcium carbonate added to the charge of blast furnaces in which iron ores are reduced to metallic iron?
10. In what respects are boron and its compounds similar to silicon and its compounds and in what respects are they different?
11. How is borax prepared from colemanite and from rasorite?
12. How does the abundance of silicon and its compounds in nature compare with the abundance of carbon and its compounds? Can you point out similar cases in which there is a great difference in the relative abundance of the first and second elements in a periodic group?
13. What is a flux? With what kinds of substances do boron trioxide and silicon dioxide act as fluxes?
14. Write an equation to show how boric acid, H_3BO_3, can be prepared from borax.
15. What is the general method of preparing the free elements, boron, silicon, titanium, zirconium, phosphorus, arsenic, antimony, and bismuth from their oxides?
16. How would you proceed to prepare the following substances in succession, starting with silica? Na_2SiO_3, H_2SiO_3, SiF_4, and $CaSiO_3$.
17. How would you proceed in preparing fluosilicic acid from silica?
18. For what purposes is ferrosilicon added to iron in making steel? What is the composition and general properties of Duriron?
19. Using the percentages given in Table 31, calculate the weights of SiO_2, Na_2CO_3, and $CaCO_3$ required to make one ton of soda glass.
20. What weight of aluminum is required to produce a ton of silicon by the reduction of silica?
21. What is the percentage of silicon in beryl?
22. A certain silicate-mineral was found to contain 17.48 per cent of magnesium, 9.6 per cent of calcium, and 26.89 per cent of silicon. The remainder was found to be oxygen. What is the simplest formula of the silicate, and what is it?
23. Outline a method involving a series of reactions that can be used to produce silica gel from sand.
24. An iron ore contains three per cent of silica. What weight of calcium carbonate (limestone) is required as a flux for each ton of ore?

References for Further Reading

Foster, W., *Romance of Chemistry*, chap. XIX.

Howe, H. E., *Chemistry in Industry*, vol. I, chap. X.

Roush, G. A., and A. Butts, *Mineral Industry*.

Abrasives. *Ind. and Eng. Chem.*, **30**, 232 (1938).

Borax. *J. Chem. Ed.*, **8**, 2113 (1931), **9**, 1319 (1932).

Boron. *J. Chem. Ed.*, **5**, 1235 (1928), **6**, 550 (1929), **8**, 2112 (1931), **19**, 382 (1942).

Ceramics. *J. Chem. Ed.*, **9**, 795 (1932).

Diatomaceous Earth. Calvert, R., *Diatomaceous Earth*. New York: Reinhold Publishing Company, 1930. *J. Chem. Ed.*, **7**, 2829 (1930), *Chem. and Met. Eng.*, **42**, 420 (1935),

45, 28 (1938), *Ind and Eng Chem*, **26**, 688 (1934)

Gems and Semi-precious Stones *J Chem Ed*, **8**, 613, 1015 (1931), **10**, 67, 713 (1933), **12**, 153 (1935)

Glass *Chem and Met Eng*, **37**, 418 (1930), **39**, 266, 601 (1932), **49**, 1 (1942), *Ind and Eng Chem*, **23**, 505 (1931), **25**, 742, 1189, 1192 (1933), **27**, 1291 (1935), **28**, 267 (1936), **32**, 1176, 1415 (1940), *J Chem Ed*, **19**, 287 (1942)

Mineral Wool *Chem and Met Eng*, **42**, 550 (1935), *Ind and Eng Chem*, **27**, 1298 (1935)

Silicones *Chem and Eng News*, **23**, 612 (1945),

Sodium Silicate *J Chem Ed*, **10**, 418 (1933), *Chem and Met. Eng*, **37**, 736 (1930), **43**, 606 (1936), *Ind and Eng Chem*, **22**, 972 (1930)

35

COLLOIDAL DISPERSIONS

1. Introduction Explanation of Terms

In our study of solutions we learned that they are apparently homogeneous mixtures of two or more substances, and that the particles of both solute and solvent are of approximately molecular, or in some solutions of ionic, dimensions We may think of the molecules or ions of the solute as dispersed, or scattered, in the solvent We are now to consider dispersions of particles of somewhat larger magnitudes, yet not large enough to be seen with a microscope

If an insoluble solid is finely powdered and is then thoroughly mixed with water, it may remain suspended for some time But the particles of the solid are usually visible, they can be separated from the liquid by filtration, and if more dense than water, they will settle to the bottom of the container after some time Between this kind of suspension and a solution there are other mixtures that contain one substance dispersed in an extremely fine state of division in another substance The particles of these mixtures are not visible, they cannot be separated by filtration, and they do not settle out of the mixture This kind of suspension is called a *colloidal dispersion,* and the dispersed substance is said to be in the *colloidal state* The substance in which the particles are suspended is called the *dispersing medium,* and the two substances together make a *colloidal system* A colloidal dispersion in a liquid is called a *sol* and, when the medium is water, the dispersion is a *hydrosol* When a sol is coagulated it is then called a *gel*

It is evident that there is no definite dividing line between the colloidal state and true solutions, on the one hand, and the colloidal state and ordinary mixtures of particles of solids and liquids (or any other states of matter) on the other The differences among the three kinds of mixtures depend largely upon differences in the sizes of the particles of the substances which make up the mixture When the particles of the dispersed substance are smaller than one millionth of a millimeter (one *millimicron,* mμ) in diameter, the mixture begins to exhibit the properties of a true solution These properties include the effects of the solute upon the vapor tension, boiling point, and freezing point of the solvent Colloidally dispersed particles are, in general, those whose diameters lie within the range of 1 mμ to 100 mμ Above 100 mμ, the particles become visible with the aid of a powerful microscope, and the mixtures behave as ordinary suspensions We must understand, however, that the smallest particle of a dispersed substance that shows colloidal characteristics may consist of several thousand molecules

2. The Colloidal State of Matter

The form and physical characteristics of colloidally dispersed particles vary widely They may be grains, droplets, bubbles, or even films and filaments, if the films are thin enough and the filaments are small enough in diameter to come within the range of colloidal dimensions Colloidal suspensions *appear* to be homogeneous, but they differ widely from true solutions Such mixtures have negligible osmotic pressures, and their freezing and boiling points are approximately

the same as those of the pure liquid in which the suspensions exist.

The name colloid was suggested by Graham (1861). The word comes from the Greek word *kolla*, which means *glue*. Graham used this term to distinguish certain substances from *crystalloids*, which form true solutions. We now know that the colloidal state of some substances is more easily produced than that of others, but this state is not peculiar to any one group of substances. Any substance may so exist under suitable conditions. Sodium chloride is a substance that we should least expect to find in any but a crystalline state or in a true solution. But if sodium and chloride ions form sodium chloride in a liquid in which salt does not dissolve, the product may be obtained as a colloidal dispersion. Even ice may exist as a colloid when the water dissolved in certain organic liquids is cooled below its freezing point. In general, there is but one limitation: the colloidal state of one substance cannot be produced in another in which it is soluble.

3. Kinds of Colloidal Dispersions and Their Importance

Suspensions in which a liquid acts as the dispersing medium are most familiar and most important, but in other cases the dispersing medium may be a gas or a solid, and the dispersed substance may be a liquid, a gas, or a solid. With the exception of a gas dispersed in a gas, the parts of a colloidal system may represent any states of matter. Fog (liquid in a gas), foam (gas in a liquid), and smoke (solid in a gas) are, or may be, colloidal dispersions. The blue color of some crystals of rock salt is due to the colloidal dispersion of metallic sodium in the salt (solid in a solid). White flowers and gray hair contain dispersed air bubbles (gas in a solid).

Since it applies to so many different systems and, under certain conditions, to almost every substance, information concerning the colloidal state is of great value in industry, in agriculture, in medicine, and in fact wherever materials are used. Glue, clay, rubber, bakelite, glass, paints, varnish, cements, lubricants, and soap contain materials in the colloidal state. The living cell is largely colloidal in character. Its wall is colloidal, and within it there is a jelly-like dispersion. The protoplasm of every cell in the animal body is a colloid. So, too, are the various structures of plants. In short, we may say that living tissue is colloidal, and the various activities in which it is involved in life processes are largely those concerned with the chemistry of the colloidal state.

The chemistry of the colloidal state of matter is of great importance in physiology and medicine, because it concerns practically every problem of life processes — nutrition, digestion, secretion — and the more general problems of the body's structure and state of health. Colloidal chemistry is also important in the manufacture of paper, textiles, the tanning of leather, the manufacture of rubber goods, in the production of photographic plates and films, varnishes, glue, inks, plastics, cements, pottery, dairy products (butter, cheese, etc.), salad dressings, food products of all kinds, and in many other industries. The soil contains many colloidally dispersed substances, and the physical condition of the soil, which is often of great importance — as important as the compounds present — is, principally, a matter involving these colloidal systems.

4. The Colors of Colloidal Dispersions

The deep blue color of some lakes is produced by colloidally dispersed material in the water, and the blue of the sky is caused by colloidal dust. Colloidal dispersions are responsible for blue glass, blue eyes, and blue feathers. The small particles of colloidal dispersions absorb certain colors, or wavelengths, from white light, depending upon their dimensions. The colloidal dispersions of the same substance may therefore show several different colors under different condi-

tions Thus, colloidal gold suspensions in water may be red, green, blue, or violet

5 Classes of Colloidal Dispersions in a Liquid

If we confine our attention for the present to dispersions in a liquid — these are most important — they may be divided into two classes *lyophilic* and *lyophobic* colloids, or if the liquid is water, *hydrophilic* and *hydrophobic* colloids The former are substances that naturally form colloidal suspensions when mixed with the liquid without the employment of any special methods of preparation They include glue, starch, gums, and proteins, such as gelatin and albumen Lyophobic colloids are, for the most part, elements or compounds of an inorganic character They must not be soluble in the dispersing medium. Special methods (see next section) must be employed to prepare stable suspensions of these substances Lyophilic colloids appear to possess an attraction for the liquid, thus becoming highly *solvated* — combined with the solvent, as in a hydrate Many substances that act in this manner, the proteins for example, consist of very complex molecules, and their molecular weights may reach 100,000 or more In some of these mixtures the colloidal particles may be these very large molecules

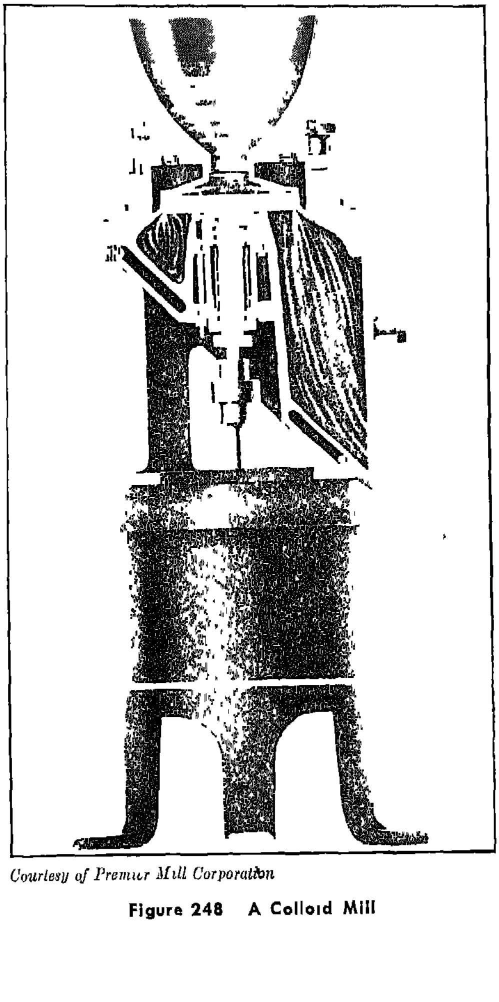
Lyophilic colloids are *reversible*, which means that when they are precipitated from the dispersed state, they can be converted once more to that condition when the liquid is added to them Thus, albumen can be precipitated by the addition of a concentrated solution of a salt, but it will be redispersed if thoroughly washed and placed in pure water Even when dried, it slowly redisperses when water is added Lyophobic colloids are not reversible, when they are once precipitated, they are not redispersed when the liquid is again added This group of colloids is not solvated, or at most only slightly solvated, by the dispersing medium

The names *suspensoids* and *emulsoids* are sometimes used instead of lyophobic and lyophilic colloids The former terms are more general in meaning *Suspensoids* may refer, for example, to fog, foams, or suspensions of gases or solids in solids, while the term *lyophobic colloid* is applied only to a suspension of a solid in a liquid

6 The Preparation of Colloidal (Lyophobic) Dispersions

Solids can be dispersed to form lyophobic suspensions by several methods which are classified as (1) dispersion or (2) condensation methods We shall speak only of suspensions in water

(1) *Dispersion Methods* These methods of producing colloidal suspensions involve the subdivision of coarse particles of the substance into particles of colloidal dimensions Grinding or other purely physical operations



Courtesy of Premier Mill Corporation

Figure 248 A Colloid Mill

are used for this purpose The *colloidal mill* is a machine especially designed to produce the required state of division, it is used in many industries The dispersion is sometimes effected by adding to the medium a second substance that acts upon the grains of the first substance to break them up into particles of colloidal size The substance that acts in this manner is called the *peptizing agent* and the process is called *peptization* Thus, a dilute solution of sodium hydroxide peptizes clay

The liquid medium, itself, sometimes causes the peptization of certain solids Thus, glue and gelatin are peptized in water without the aid of a mechanical device or a chemical peptizing agent Shellac, resins, and certain gums form similar colloidal suspensions in other liquids All these are examples, of course, of lyophilic colloids, or emulsoids

Colloidal dispersions of metals below hydrogen in the electrochemical series can be produced in water by the *Bredig arc process* Metals above hydrogen are dispersed by the same process in liquids other than water Two wires of the metal are allowed to dip under water The outside ends of the wires are attached to an electrical circuit The ends under water are separated slightly, and an electric arc is produced between them Small particles of the metal are split off of the wire and become dispersed in the liquid Similar particles may be produced by the condensation of the vapor of the metal which is volatilized at the temperature of the arc

(2) *Condensation Methods* These methods involve the formation of particles of colloidal dimensions by causing smaller particles, molecules for example, to aggregate They depend upon chemical reactions, between the molecules or ions of two substances, in which insoluble products are formed The particles of the product must remain within the range of colloidal dimensions; otherwise, of course, they would form the larger aggregates that make up what we usually call a precipitate

The reactions employed to produce colloidal dispersions by condensation methods are usually (1) *double decomposition* or (2) *reduction* A dark red suspension of ferric hydroxide[1] is formed by mixing a concentrated solution of ferric chloride with hot water This reaction is a double decomposition (hydrolysis)

$$(Fe^{+++} + 3\ Cl^-) + 3\ HOH \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3\ (H^+ + Cl^-)$$

The formation of colloidal suspensions of the hydroxides of the metals explains why precipitates do not always form when the salts of the metals hydrolyze, although the hydroxides of most of the metals are only slightly soluble When the salts are dissolved in water there is no precipitate, although we are certain that they have reacted in some cases to an appreciable extent to form the hydroxide and to liberate the acid The insoluble hydroxide remains in the liquid in the colloidal state

A colloidal suspension of arsenious sulfide is produced by the reaction of hydrogen sulfide and arsenious acid in the absence of electrolytes such as hydrochloric acid

$$2\ H_3AsO_3 + 3\ H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 6\ H_2O$$

As examples involving reduction, we may take the formation of a colloidal gold dispersion by the reduction of gold (auric) chloride in dilute solutions by such substances as tannin, hydroquinone, formaldehyde, and ferrous sulfate

PROPERTIES OF COLLOIDAL SYSTEMS

7. The Tyndall Effect

When a beam of light enters a darkened room through a small opening in a window

[1] Merely as a matter of convenience, we have indicated the substance produced in this reaction as the hydroxide, $Fe(OH)_3$ It is probably more nearly accurate to consider the reaction as one that involves the hydrolysis of the hydrated ferric ion $Fe(H_2O)_6^{+++}$, to form $Fe(OH)_3(H_2O)_3$ The equation would be written as follows for this reaction

$$(Fe(H_2O)_6^{+++} + 3\ Cl^-) + 3\ HOH \longrightarrow Fe(OH)_3(H_2O)_3 + 3\ H_3O^+ + 3\ Cl^-$$

The hydrated ferric ion acts as an acid and water as a base

shade, small particles of dust, which are not visible in a well-lighted room, can be seen. Many of these dust particles are of colloidal size. They are observed in the darkened room as tiny bright flashes, because they reflect light in all directions, as they move in a more or less random manner in its path. Although the observer may be at right angles to the path of the beam, some of the light reaches his eye. The same phenomenon can be observed by passing a beam of light through a colloidal dispersion (Figure 88). The dispersed particles act in the same manner as the dust particles and scatter the light in all directions, thus making the beam's path through the mixture visible. The illumination in this manner of the beam's path through a liquid is called the *Tyndall effect*. Each solid particle in the dispersion becomes a source of reflected light, although the particles are too small to be seen with the help of the most powerful microscope. The ultramicroscope is based upon the Tyndall effect. An intense beam of light is passed through the colloidal dispersion which is contained in a small cell. A microscope is focused upon the contents of this cell, which is observed against a dark background. We do not actually see the particles suspended in the liquid. We are, however, made aware of their presence by their effect in scattering and reflecting the light that falls upon them.

True solutions do not show the Tyndall effect. This, then, is a method by which a true solution and a colloidal suspension can be distinguished.

8 The Brownian Movement

When colloidal dispersions in a liquid medium are examined by means of the ultramicroscope, the particles are seen to be in constant motion (Figure 249). A particle moves in a straight line for a short distance in one direction, and then suddenly changes the direction of its path. This phenomenon was first observed and reported by a botanist, Brown, in his studies of pollen dust suspended in water. It is now called the Brownian movement.

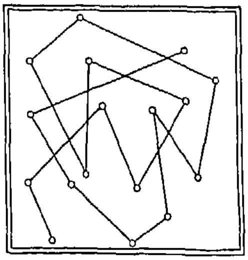


Figure 249 The Brownian Movement

It provides one of the most convincing arguments in favor of the molecular states of liquids and gases. If the liquid in which the small particles of solid are dispersed consists of molecules, and if these are moving, they will collide with a colloidal particle. The latter, being free to move, will travel in a straight line until the direction of its path is changed by collision with other molecules of the medium. The impacts against all sides of a very small particle usually do not balance, as they would for a larger particle in the body of a liquid (Figure 250). Consequently, the particle is urged first one way and then another. The Brownian movement of colloidal particles is one reason why they do not settle.

9 Electrical Charge

In general, the particles of lyophobic dis-

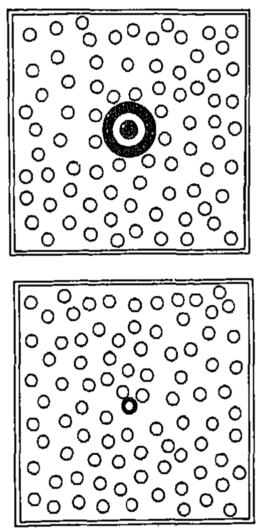


Figure 250 Impacts of Molecules of Solvent with Large Particle (top) and with Small Particle

persions are electrically charged. The presence of electrical charges can be demonstrated by placing electrodes in a colloidal suspension of arsenious sulfide. The dispersion is found to be a conductor. The colloidal material, which has a yellow color, moves toward the anode and is therefore negatively charged. At the anode, the electrically charged particles are discharged, and the colloidal dispersion is converted into a precipitate. It seems, therefore, that the electrical charges of the particles are necessary, in some way, to the colloidal state of this substance. All the particles possess the same kind of charge. Most of the sulfides of metals and the metals themselves form negatively charged colloidal dispersions. The hydroxides of the metals, such as ferric hydroxide, have positive charges.

The charges of colloidal particles probably result from the adsorption of ions which exist in the medium. These ions are frequently hydrogen or hydroxyl ions. If the particles adsorb positive ions more readily than negative ions, they acquire a positive charge and *vice versa*. It is really the charge of the adsorbed ions that causes the colloidal particles to move under the influence of a difference in electric potential. Since all the particles of one kind carry the same kind of charge, they repel one another. This condition prevents them from coalescing to form larger aggregates, and is one more reason why they remain suspended instead of settling. The adsorbed ions act as the peptizing agent.

10 The Effect of Electrolytes upon Colloidal Dispersions

Many cases are known in which ions are responsible both for peptization of a colloid and also for coagulation or precipitation. If silver bromide is formed in the presence of an excess of silver ion, the particles of silver bromide adsorb silver ions and become colloidally dispersed, thus failing to precipitate. These particles, of course, are positively charged. If the bromide ion is present in excess, it is adsorbed, and a negatively charged dispersion of silver bromide results. On the other hand, a dispersion of arsenious sulfide is readily coagulated by the addition of hydrochloric acid. The negative charge of the particles is due to the adsorption of hydroxyl ions. The addition of the acid removes these ions from their adsorbed state and converts them into water molecules. Hence the arsenious sulfide particles lose their negative charges, and can then form larger aggregates. Not only does hydrochloric acid precipitate arsenious sulfide from its dispersed state, but salts, such as sodium or ammonium chloride, do the same. The addition of an excess of positive ions of any kind neutralizes the negative charge carried by the particle. This effect results from the tendency of the ions adsorbed by a colloidal particle to attract ions of the opposite sign, thereby decreasing, or even completely neutralizing, the charge on the particle.

As a general rule, we may say that colloidal dispersions are likely to be produced in solutions containing low ionic concentrations. When once formed, they are likely to be coagulated by the addition of high concentrations of ions whose charges are opposite in sign to those which are adsorbed.

The effect of ions upon colloidal dispersions is shown when river waters, which contain considerable material in colloidal suspension, flow into the sea. The salts of sea water cause these colloids to be precipitated, and the deposit of this material leads eventually to the formation of a delta.

In the laboratory, precipitates frequently must be washed to remove other substances that may be present in the solutions that wet them. If a precipitate is to be dried and weighed as arsenic trisulfide, for example, other substances, such as sodium chloride, must be removed by washing to prevent an error in the estimation of the weight of the arsenic trisulfide. During the washing, the precipitate may be changed into the colloidal state, and if this happens, it will be lost by passing through the filter. This condition may result when the water used in washing removes certain ions that counteract the effect of the ions that

were originally adsorbed by the colloidal particles, and that are responsible for the electrical charges of these particles. To prevent the formation of the colloidal state during washing, ammonium salts, which can be removed later by heating the precipitate — because the ammonium salts decompose when heated — are added to the water used for washing. The ions of the ammonium salt replace the ions removed by the water and thus prevent the formation of a dispersion.

11. The Electrical Charge of Lyophilic Colloids

The same lyophilic colloid may exist in a dispersion with no electrical charge, or it may be either positively or negatively charged. The kind of charge depends upon the hydrogen ion concentration of the medium. Many of these substances are amphoteric. In a strongly acid medium they attract hydrogen ions and become positively charged. In an alkaline medium they give up hydrogen ion (from some part of their own structure), and therefore possess a negative charge. At a certain pH of the medium the colloidal particles have no charge. This condition of the medium is called the *isoelectric point* of the colloidal dispersion.

12. The Precipitation of Colloidal Dust Particles

The *Cottrell electrical precipitator* is used to recover substances from smokes or fumes and to prevent smoke from furnaces. The escaping gases are passed through a space across which there is a high voltage, or difference of potential. The small particles of the smoke — chiefly solid particles — are colloidally dispersed in air or in other gases. In the electric field these particles become charged by induction and act, therefore, in the same manner as colloidal dispersions in a liquid. In the Cottrell process the particles are attracted to the highly charged electrodes, where they are discharged and deposited as dust. The process is used to recover valuable products that otherwise would escape from the stacks of smelters, kilns, and furnaces. Potassium salts may thus be recovered from the dust of cement kilns, selenium from the dust of pyrites burners, and valuable metals or their compounds, which would otherwise be lost, may be precipitated in the flue dust from smelters and foundries. The Cottrell process is also used to prevent or lessen the "smoke nuisance" in industrial centers. Ordinary smoke is black because it contains unburned particles of carbon and other substances, both solids and liquids. These may be precipitated in the same manner as other small particles that are colloidally dispersed.

13. Dialysis

Since high concentrations of ions tend to precipitate colloids, these ions must be removed if the colloidal dispersions are to remain in a stabilized condition for any length of time. This removal may be effected by taking advantage of the fact that colloids will not pass through many kinds of membranes permeable to water and to the ions of electrolytes dissolved in the water. Ordinary filter paper is permeable to colloids as well as to water, ions, and the solutions of other substances, but certain kinds of membranes, such as egg skin, parchment paper, cellophane (not the waterproof variety), and bladder, will hold back the colloidal dispersion, thus permitting it to be separated from substances that are in true solution. This process is called *dialysis*.

To show dialysis, make a bag from a sheet of parchment paper and place in it a freshly prepared colloidal dispersion of ferric hydroxide. This dispersion contains hydrochloric acid which is to be removed by dialysis. The bag is then suspended in a vessel filled with water. If this water is changed frequently, the acid passes through the membrane, and a very pure and stable suspension of ferric hydroxide may be obtained. The passage of the acid through the walls of the bag may be verified by testing the solution in the beaker for chloride ion by means of silver nitrate.

A filter which will retain colloidal particles is called an *ultra-filter*. The filtering material in such a device is really a colloid itself. A layer of jelly (gelatin, silicic acid, or the like) is supported on porous porcelain or filter paper, and the

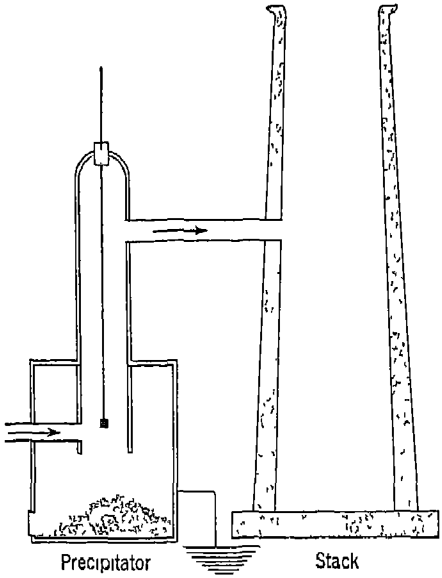
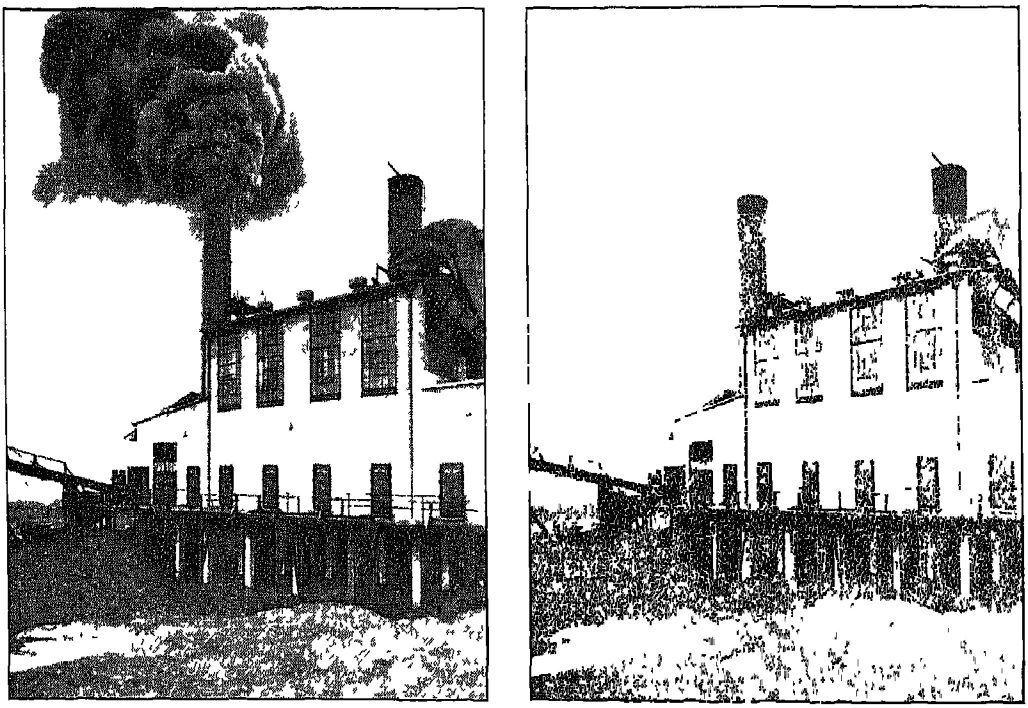


Figure 251 Cottrell Electrical Precipitator



Courtesy of Western Precipitation Corporation

Figure 252 Electrical Precipitator

The effect of the precipitator on smoke from a lamp black briquetting plant is shown in the right-hand picture The picture on the left was taken before the precipitator was installed

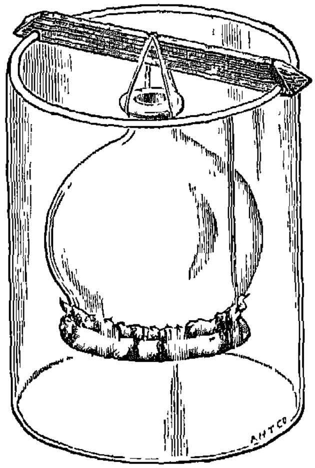


Figure 253 Diagram of Cell Used for Dialysis The ferric hydroxide dispersion is retained in the bag, while the hydrochloric acid diffuses through the parchment and into the pure water

liquid medium in which the colloid particles are dispersed is forced through it when pressure is applied The colloidal material remains behind on the layer of jelly The ultra-filter is of considerable use in removing colloids from solutions of soluble substances, in identifying various materials as colloidal dispersions, and in concentrating and studying various colloidal substances, such as enzymes and bacterial toxins, that occur in very small amounts in a liquid medium

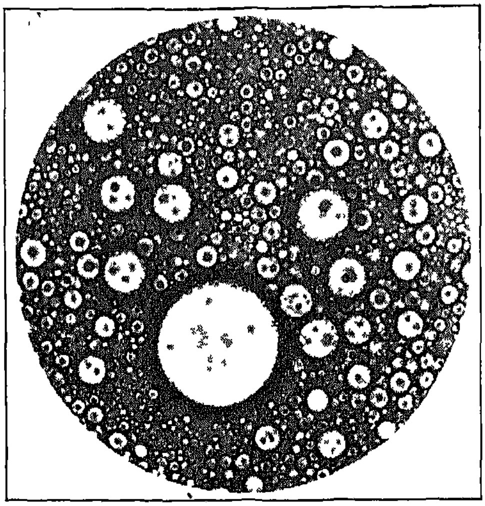
14 Protective Colloidal Substances

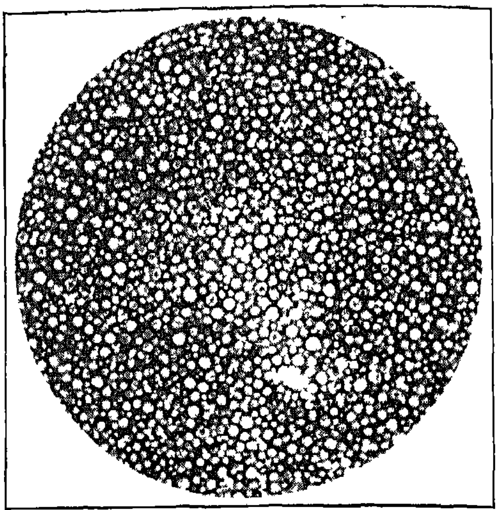
In some colloidal systems the coagulation of one colloid may be prevented by the presence of another. The second colloid probably forms a *protective* film or coat around the particles of the first, thus preventing them from coming into direct contact and coagulating to form large particles that would not remain in suspension Gelatin is the most familiar and widely used protective colloid Its action may be demonstrated by mixing a solution of potassium bromide with a solution of silver nitrate that contains about one per cent of gelatin Naturally, we should expect a precipitate of silver bromide to form, but there is none We may assume that the gelatin prevents the formation of a precipitate by forming a protective film around grains of the silver bromide of colloidal size The gelatin that coats photographic plates and films maintains the colloidal dispersion of the silver salts, which are prepared in this manner. Many suspensions are more stable if they are formed in the presence of gelatin This is true, particularly, of suspensions of the metals Gelatin acts as a protective colloid in the manufacture of ice cream, in which it prevents the formation of crystals of ice and sugar Gum arabic acts in similar capacity in marshmallows and in inks Lactalbumen in milk acts as a protective colloid in producing curds of smaller particles, when the casein of the milk is coagulated in the stomach Glue, starch, and similar substances are used as protective colloids in mixtures that are added to the water in boilers to prevent the formation of scale

15 Emulsions

An emulsion is a dispersion of very small drops of one liquid in another, with which it is not miscible We may prepare an emulsion of kerosene and water by violently shaking the two liquids together A milky fluid, consisting of thousands of drops of one liquid in the other, is the result This emulsion, however, is only temporary Water has a high surface tension, and in attempting to reduce their surface, the small drops of this substance coalesce to form larger drops, until, finally, the water separates entirely from the oil to form a distinct layer

To prepare a stable emulsion, we must employ a third substance called the *emulsifying agent* This substance must prevent the separation of the liquids into two layers The emulsifying agent may produce two effects (1) It may decrease the surface tensions of the liquids, thereby lessening the tendency of small drops of each to coalesce to form larger ones, (2) It may form protecting layers or films about the drops of one of the liquids Soap, for example, is an emulsifying agent for a mixture of kerosene and water With ordinary soaps, drops of oil are dispersed in water Calcium soaps





Courtesy of Premier Mill Corporation

Figure 254 An Ordinary Emulsion at left and Emulsion Processed Through a Colloidal Mill at right

cause drops of water to be dispersed in the oil In this connection it should be said that ordinary soap is a colloid which is peptized by water Calcium soap, which is not peptized by water, is readily peptized by oils The general rule, therefore, is that the liquid which peptizes the colloidal emulsifying agent will act as the dispersing medium for the second liquid of the emulsion

The cleansing action of soap depends chiefly upon its action as an emulsifying agent in forming stable emulsions of water, oils, and grease Milk is an emulsion of drops or globules of butter-fat in water, with casein serving as the emulsifying agent When the milk "sours," because of the formation of lactic acid, the emulsifying agent is precipitated and the emulsion is no longer stable When this happens, fat is readily separated from the water as butter, which is, itself, really an emulsion of *water in butter-fat* Mayonnaise is an emulsion of olive oil in dilute vinegar, for which the yolk of eggs, which is a colloidal material, acts as the emulsifying agent Soap is the emulsifying agent in emulsions of water and certain coal-tar products known as cresols that are used in making disinfectants

The stability of an emulsion depends upon the emulsifying agent Hence, an emulsion may be destroyed by the addition of a substance which converts the emulsifying agent into another substance Thus, an emulsion of oil and water in which a sodium soap is the emulsifying agent may be broken up by adding an acid, which reacts with the soap to form a sodium salt of the acid added and the free acid (stearic, oleic, or palmitic) of which the soap was originally the sodium salt

16. Jellies

When an emulsoid "sets," it forms a *jelly*, sometimes called a *gel* The acidification of a solution of sodium silicate causes the formation of a *jelly* of silicic acid (page 534) It is thought that the silicic acid forms a cell-like mass, the walls of the "cells" are made up of filament-like structures, which are composed of strings of united particles Inside these cells the liquid is held in about the same way as a sponge holds water When the jelly is partially dehydrated, a porous product, called *silica gel,* results (page 535)

The filaments largely responsible for the structures of jellies are highly hydrated materials This is true, for example, of the protein-containing tissues of the body, which readily hydrate and are present as

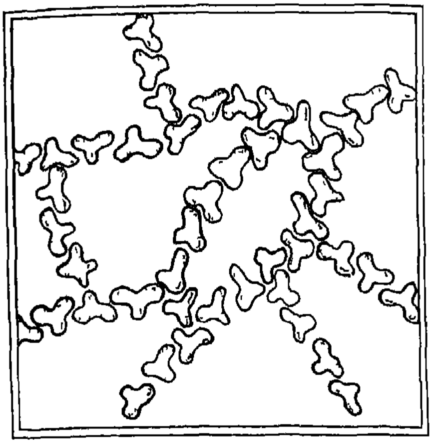


Fig 255 The Structure of a Gel

gels in the body Undue hydration of these tissues produces swelling, or oedema The swelling and bursting of seeds planted in the soil is a process that depends upon the hydration of colloidal material

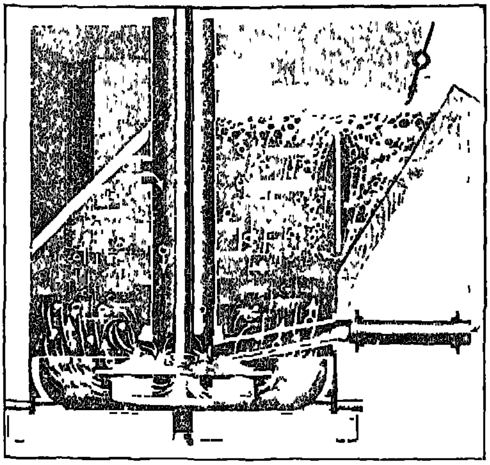
Fruit jellies are made from acid-containing juices of certain fruits, sugar, and pectin, which is a natural constituent of some fruits, such as apples and grapes The acid aids in the hydration of the pectin and in the formation of the jelly Soap is a jelly (partially dried), and agate is a dry form of silica jelly Solid alcohol is a jelly prepared from soap and alcohol, calcium acetate and alcohol, or cellulose nitrate or acetate and alcohol The alcohol is held in the cell-like pores of the other substance Other familiar jellies are gelatin dynamite (page 485), "gelatin desserts," photographic films, and many preparations containing hydrated starch

17 Adsorption

Adsorption refers to the tendency of particles (usually molecules or ions) of one substance to adhere to the surface of certain solids or liquids This term should not be confused with absorption which refers, for example, to the taking up of water by a sponge, or to the penetration of a solid by a liquid or a gas because of the porosity of the solid Adsorption is largely a surface phenomenon, consequently, the power of adsorption that a solid or a liquid possesses depends upon the amount of surface that it exposes to the particles of another substance, as well as upon its chemical nature A cube which is one centimeter in length along each edge has only six square centimeters of surface, but if this same cube is broken up into particles of colloidal size, the total surface is measured in thousands of square *meters* Colloidal particles, therefore, show extremely great adsorptive powers In fact *we may define colloids as substances which have been so finely divided that surface effects play an important part in determining their properties* Their adsorption of ions is responsible, at least in part, for their electrical charge Certain materials, even when they exist as particles larger than those that lie within the range of colloidal dimensions, also adsorb liquids and gases, and when placed in solutions they may also adsorb molecules or ions For all of these materials adsorption depends upon the extent of surface, and therefore increases as the size of the particles decreases Not all liquids, solids, gases, or ions are adsorbed equally readily or to the same extent by any one material As already stated (page 291), the charcoal used in gas masks adsorbs some gases very readily and others not at all under ordinary conditions

18 The Flotation Process of Concentrating the Ores of Metals

The ores containing valuable metals are mixed with earthy material, from which they must be separated before the metal is recovered Some ores contain less than one per cent of the metal Any effective method of concentrating them will make possible the recovery of the metal without the presence of extremely large quantities of inert and worthless material to interfere in the metallurgical reactions and operations involved in the extractions One process employed for this purpose is called *flotation*



Courtesy of Denver Equipment Company

Figure 256 Diagrammatic Sketch of a Flotation Cell

The ore is crushed and thoroughly mixed with water to which about one per cent of some oil — often pine oil — has been added. A froth is produced by vigorously churning air into the mixture or by blowing air into it. A small quantity of an organic compound (several different ones are used) is also added. This substance must be one that is adsorbed on the surface of the mineral particles that are to be recovered. The adsorbed substance also prevents these particles from being wetted by water. They are, therefore, more likely to become attached to bubbles of air in the froth, with which they rise to the top of the flotation cell. Other particles of the ore that do not adsorb the compound that is added are wetted easily by water and sink to the bottom of the cell. This material contains most of the valueless portion of the ore. Sometimes, however, the process is reversed. The froth flows over the rim of the vat (Figure 256), and from it there is recovered a highly concentrated form of the valuable portion of the ore. The flotation process is applicable, most generally, to ores containing free metals or sulfides of the metals, and finds its greatest use in the concentration of ores of lead, zinc, and copper. The process makes possible the use of low-grade ores that otherwise could not be worked except at prohibitive cost.

Review Exercises

1. Explain the meaning of the following terms and give an example of each: lyophobic colloid, lyophilic colloid, emulsion, hydrosol, protective colloid, dialysis.
2. Describe the Tyndall effect and tell how it may be used to detect colloidal dispersions. Which class of suspensions would you expect to show the more pronounced Tyndall effect?
3. Describe and explain the phenomenon known as the Brownian movement.
4. Define adsorption. What part does it play in the formation of colloidal suspensions?
5. Why is a colloidal suspension more stable after it has been dialyzed than before?
6. Define peptization. What are some of the methods by which colloids are peptized?
7. How are colloidal dispersions different from solutions?
8. Explain the action of soap as a cleansing agent in removing oil and dirt.
9. What is the nature of the dispersing medium and the dispersed substance in cheese, cake, whipped cream, and milk-glass?
10. How does dialysis differ from osmosis?
11. What procedure can you suggest as a method of producing a colloidal dispersion of (1) clay, (2) silver, (3) aluminum hydroxide, or hydrated aluminum oxide, and (4) the sulfide of antimony?
12. Why does arsenic trisulfide precipitate instead of forming a colloidal dispersion in the presence of hydrochloric acid?
13. How are soluble salts that are useful as fertilizers held in the soil instead of being carried away immediately by water?

References for Further Reading

Alexander, J., *Colloid Chemistry*. 4th ed., New York: Reinhold Publishing Company, 1937.

Bancroft, W. D., *Applied Colloid Chemistry*. 3d ed., New York: McGraw-Hill Book Company, 1932.

Bogue, R. H., *Theory and Application of Colloidal Behavior*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1924.

Hartman, R. J., *Colloid Chemistry*. Boston: Houghton Mifflin Company, 1947.

Hatschek, E, *An Introduction to the Physics and Chemistry of Colloids* Philadelphia P Blakiston's Sons and Company, 1925

Holmes, H N, *Laboratory Manual of Colloid Chemistry* 3d ed, New York John Wiley and Sons, 1934

Kruyt, H R, *Colloid Chemistry* New York John Wiley and Sons, 1930

Chem and Met Eng, **45**, 268, 270 (1938)

Ind. and Eng Chem, **15**, 218, 1279 (1923), **17**, 891 (1925), **32**, 652, 1172 (1940), **35**, 107 (1943)

J Chem. Ed, **2**, 240, 323, 907 (1925), **3**, 253, 291, 325, 438, 505, 909, 1282 (1926), **6**, 1486, 2115 (1929), **11**, 279 (1934), **18**, 590 (1941).

36

ORGANIC CHEMISTRY: THE HYDROCARBONS

Organic chemistry appears to me like a primeval forest of the tropics, full of the most remarkable things

WOHLER to BERZELIUS

1 Introduction

During the eighteenth century, chemists were very much interested in substances associated with plants and animals These substances were classified as *organic*, while substances of a mineral character were classified as *inorganic* All organic compounds were recognized as containing carbon, consequently, organic chemistry came to be identified, also, as the branch of the science which deals with the compounds of that element Until 1828, it was thought that organic compounds could be produced only in nature by organisms, and that it was impossible to produce them from inorganic substances But in that year, Wohler converted ammonium cyanate (NH_4CNO) — a compound not related in any way to plants or animals and usually regarded as inorganic — into the compound urea, $CO(NH_2)_2$ Most of the nitrogen which is eliminated from the bodies of animals, as a result of the oxidation of nitrogenous waste materials, is found in the urine as urea Wohler's synthesis, therefore, produced an organic compound from an inorganic compound, which is not associated in any way with living objects Urea and ammonium cyanate contain the same numbers of carbon, nitrogen, and oxygen atoms per molecule, but the atoms are differently arranged

$$NH_4CNO \longrightarrow CO(NH_2)_2$$

Wohler's discovery marked the beginning of modern organic chemistry Since 1828, many thousands of organic compounds have been synthesized Some of them are substances that can be derived from plants or animals, but many more are not associated in any way with organisms Not all organic compounds can be produced by synthesis, and we still depend upon plants and animals for some of the most important — starch, sugar, fats, casein, gelatin, albumen, cellulose, and many others The total number of compounds of carbon produced in the laboratory or from natural sources probably exceeds 400,000

The existence of this vast number of compounds of carbon is explained by the capacity of its atoms to share electrons with many other kinds of atoms and, especially, by the capacity of two carbon atoms to form a stable bond by sharing electrons with each other Since carbon has four valence electrons per atom, the maximum valence number of the element is 4 The carbon atom may share all four electrons and thus may be linked to four univalent atoms, such as hydrogen or chlorine Two carbon atoms may share one, two, or three pairs of electrons with each other, thus producing single, double, or triple bonds between them When the other electrons of the carbon atoms are shared with hydrogen, we have compounds known as hydrocarbons

TABLE 32

The Hydrocarbons

Methane Series C_nH_{2n+2}	Ethylene Series C_nH_{2n}	Acetylene Series C_nH_{2n-2}	Benzene Series C_nH_{2n-6}
Methane CH_4	Ethylene (Ethene) C_2H_4	Acetylene (Ethine) C_2H_2	Benzene C_6H_6
Ethane C_2H_6	Propylene C_3H_6	Propine C_3H_4	Toluene C_7H_8
Propane C_3H_8	Butylene C_4H_8	Butine C_4H_6	Xylene C_8H_{10}
Butane C_4H_{10}	Pentylene C_5H_{10}	Pentine C_5H_8	
Pentane C_5H_{12}	Hexylene C_6H_{12}		
Hexane C_6H_{14}	Heptalene C_7H_{14}		
Heptane C_7H_{16}	Octalene C_8H_{16}		
Octane C_8H_{18}			
Nonane C_9H_{20}			
Decane $C_{10}H_{22}$			

2 The Hydrocarbons

A hydrocarbon, as indicated in the preceding paragraph, is a compound of carbon and hydrogen. There is a large number of these compounds, but, fortunately, most of them can be classified as members of one of four series. The first members of these series are shown in Table 32. Each group is called a *homologous series*. Each hydrocarbon in a series differs from the preceding member of its series by containing one more carbon atom and two more hydrogen atoms (CH_2) per molecule. The members of each series have the same general formula and display the same general chemical behavior, although certain differences in properties accompany increasing size of the molecules, as might be expected.

3. The Methane Series

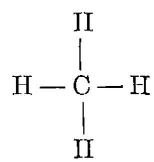
These hydrocarbons are found in petroleum and its products — gasoline, kerosene, lubricating oils, and paraffin. *Methane* is the principal component of natural gas. Because solid members of the series are found in paraffin, these substances are sometimes called the paraffin hydrocarbons. They are also called saturated hydrocarbons, because each of the valence bonds of carbon consists of a single pair of electrons, which unites a carbon atom with hydrogen or with another atom of carbon. The first four hydrocarbons of the methane series are gases at ordinary temperature. Methane boils at about −161°, and butane at about −0.6°. The members from C_5H_{12} to $C_{15}H_{32}$ are liquids, and those above $C_{15}H_{32}$ are solids.

4. Structural Formulas

The structure of a molecule of methane can be represented, in two dimensions, as

```
   H
H  C  H
   H
```

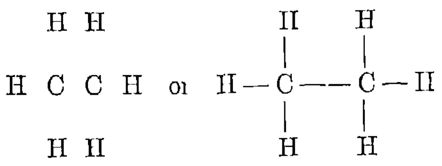
or, to use lines instead of to indicate bonds between atoms, as



If we attempted to represent the molecule in three-dimensional space, we should place the carbon atom in the center of a tetra-

hedron with the four atoms of hydrogen at the corners

In ethane, two carbon atoms are joined to each other; this link replaces one bond of each carbon atom with hydrogen

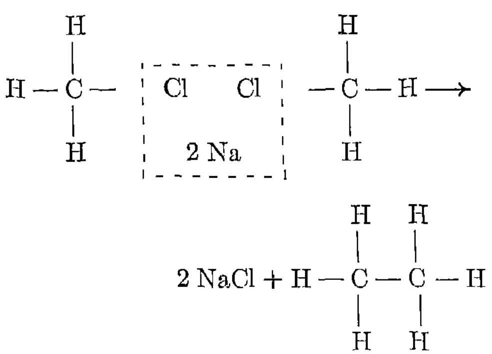


Methane may be converted into ethane in the following manner

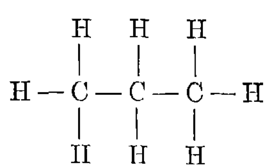
(1) Methane reacts with chlorine to form methyl chloride

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

(2) Metallic sodium then reacts with two molecules of methyl chloride, removing the chlorine atoms to form sodium chloride and allowing two methyl groups (CH_3) to combine



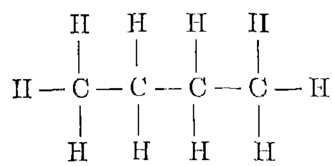
The other members of the series are similar to methane and ethane, but differ in having longer, and sometimes branched, chains of carbon atoms In *propane* three carbon atoms are joined together in the form of a chain



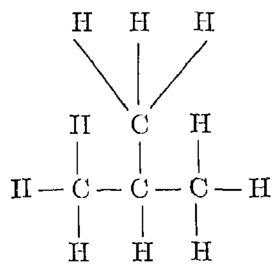
The formulas of these compounds are usually written as CH_4, $CH_3 - CH_3$, and $CH_3 - CH_2 - CH_3$

5 Isomers Having Different Structures

For none of the first three hydrocarbons of the methane series is it possible to construct formulas showing linkages between the atoms that are different from those given But for butane, it is possible to write formulas for two arrangements



(Normal Butane)



(Isobutane)

These two formulas represent two different substances which have the same empirical formula, C_4H_{10} *Isobutane* is called an *isomer* of *normal butane* It is apparent that the difference in structure lies in the linkage of one carbon atom with three others in isobutane and with two in normal butane We say that the carbon chain is branched in isobutane There are three isomers of *pentane,* and with an increasing number of carbon atoms in the molecule, the number of possible isomers soon reaches an enormous value The formation of a substance with different properties with each change in structural arrangement, together with the ability of carbon atoms to join together to make chains and even rings, accounts for the vast number of carbon compounds which can be

prepared or are known to exist The possibilities are almost unlimited

6 Properties of the Methane Hydrocarbons

The members of the methane series are colorless gases, liquids, or solids They are insoluble in water They burn in the presence of oxygen to form water and carbon dioxide They are relatively inactive substances, the name paraffin, *par(um) affin(itas)*, means "little affinity" They are not affected, or only slightly affected, by strong acids, bases, and most oxidizing agents Their activity decreases with increasing molecular weight, so that the heavier members are to be classified as very nearly inert substances The lighter members will react with chlorine, in bright sunlight, to form compounds in which chlorine both replaces hydrogen in the linkage with carbon and combines with it to form hydrogen chloride

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CH_3Cl \text{ (Methyl chloride)}$$
$$CH_3Cl + Cl_2 \longrightarrow HCl + CH_2Cl_2 \text{ (Methylene chloride)}$$
$$CH_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CHCl_3 \text{ (Chloroform)}$$
$$CHCl_3 + Cl_2 \longrightarrow HCl + CCl_4 \text{ (Carbon tetrachloride).}$$

Since the methane hydrocarbons are saturated, they can react with chlorine, or other elements, only in reactions of this kind These are called *substitution* reactions

7 Methane

Methane is sometimes called *marsh gas* This name refers to its production during the decay of vegetable matter in swamps, marshes, and ponds, it is produced whenever the decomposition of organic matter occurs in the absence of air It is present in the gases that escape during the distillation of coal and wood In the laboratory it is produced by heating, out of contact with air, a mixture of sodium acetate and sodium hydroxide

$$NaOH + NaC_2H_3O_2 \longrightarrow CH_4 + Na_2CO_3.$$

There is usually a small amount of methane in solution in petroleum, and natural gas from some wells contains from 80 to 95 per cent of methane A mixture of methane and air, called *fire damp*, is a source of considerable danger in coal mines, because of its inflammability

8 Natural Gas

Natural gas is often encountered in drilling wells for petroleum and sometimes is found where petroleum is not present It is found in folds of rock-strata, where it has been trapped in the top of the fold by collections of water and oil below The folds are called *anticlines* The gas is usually under great pressure The principal producing localities of the United States are in Pennsylvania, West Virginia, Oklahoma, Louisiana, Kansas, Texas, Ohio, Indiana, Kentucky, and California The percentage of methane varies considerably in the natural gas from these regions Some of the gas produced in Texas contains about 50 per cent of methane and 38 per cent of nitrogen That from Pennsylvania and West Virginia averages about 80 per cent of methane, and the natural gas of Ohio and Indiana contains about 94 per cent of this hydrocarbon

Natural gas is a valuable fuel, since it usually contains a very high percentage of methane, which has a high heat of combustion

$$CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O + 211{,}900 \text{ cal}$$

It is forced through pipe lines to cities which are several hundred miles from the source A considerable quantity is also used in the production of "carbon black" (page 293) Since it often escapes with the petroleum from oil wells, an enormous portion of our natural gas resources has been wasted The annual production in the United States is in

excess of two and one-half trillion cubic feet Most natural gas contains some carbon dioxide and nitrogen, "wind gas" contains enough of these two substances to prevent combustion

PETROLEUM AND ITS PRODUCTS

9. Petroleum

Petroleum is a solution of gaseous and solid hydrocarbons in a mixture of liquid hydrocarbons Most, but not all, of these hydrocarbons belong to the methane series Petroleum is found in certain geological formations, such as anticlines or folds, at depths that vary from a few feet to two miles The oil-bearing strata of rock or sand is reached by wells, from which the oil is pumped The name petroleum is derived from two words, *petra oleum*, meaning rock or mineral oil The crude oil and the products obtained from it are sometimes called mineral oils to distinguish them from vegetable and animal oils, which have an entirely different composition and possess different chemical properties (page 588)

The United States produces normally about 65–70 per cent of the petroleum supply of the world The remaining 30–35 per cent is distributed among several countries, of which Venezuela, Russia, Persia, Rumania, Dutch East Indies, and Mexico are the most important producers The first oil well in America was drilled at Titusville, Pennsylvania, in 1859 Previous to that time oil had been observed on the surface of the water of some of the streams of this region, and some of it had been collected and sold as a medicine, *Nature's Remedy* It was also known to the Indians, who probably used it to some extent as a medicinal agent The principal oil-producing states of this country, at the present time, are California, Oklahoma, and Texas, with smaller fields in Kansas, Louisiana, Arkansas, New Mexico, Pennsylvania, and several other states The world's production of petroleum is normally around 2,000,000,000 barrels of 42 gallons each The United States produces about 1,500,000,000 barrels, and of this quantity the production of Texas, California, and Oklahoma comprises about three fourths

The petroleum from different parts of the world varies widely as to the nature of the hydrocarbons that it contains The petroleum of Pennsylvania consists almost entirely of hydrocarbons of the methane series, and the residue left after distillation is largely solid paraffin Petroleum from California gives a residue of asphalt and is called an "asphalt base oil" to distinguish it from the "paraffin base oils" of the eastern United States Petroleum from California, Russia, Borneo, and Java also contains variable amounts of the benzene hydrocarbons Petroleum usually contains small amounts of sulfur compounds, which are objectionable when they appear in the products obtained from the crude oil refinery The removal of these compounds increases considerably the cost of petroleum refining

10 The Refining of Petroleum

To obtain the products listed on page 564, petroleum is fractionally distilled A diagram of the old-fashioned refinery, which shows the principles involved, is shown in Figure 257 Modern practice uses the "bubble tower" to separate the oil into its different fractions (Figure 258) Petroleum under pressure is first heated by being passed through pipes in a furnace The hot liquid is then passed into a "flash chamber" where, by a reduction of the pressure, it is converted into vapors Some of the heavier portions of the oil do not vaporize and these are separated from other fractions at this point The vapors then pass into the "bubble tower," which consists of a great many sections, or pans, placed one above the other As the vapors pass upward, the higher boiling oils condense and the gases are then made to bubble up through these liquids as they pass from one section to the next The gasoline vapors pass through the tower and are then condensed by cooling Kerosene is condensed in the upper portion of the tower,

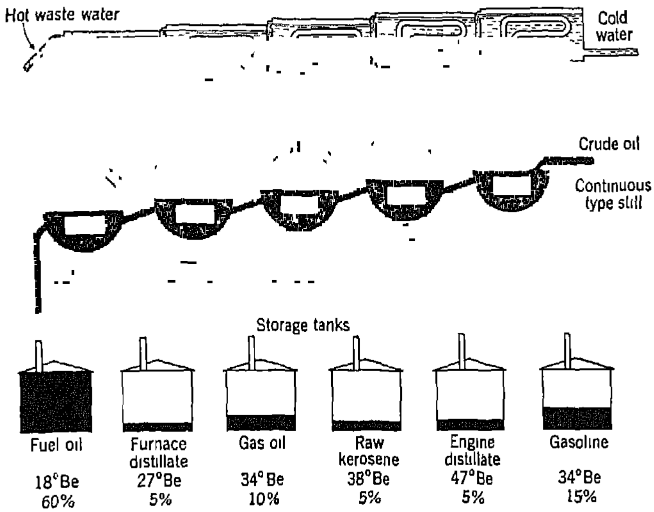


Figure 257. Diagram Showing the Fractional Distillation of Petroleum
The fuel oil can be further distilled with steam to give lubricating oils Degrees Be refer to the densities of the different products

gas oil in the middle, and the heavier oils at the bottom The heavier hydrocarbon fractions may be distilled by use of superheated steam The fraction containing the lubricating oils is again distilled with steam and is

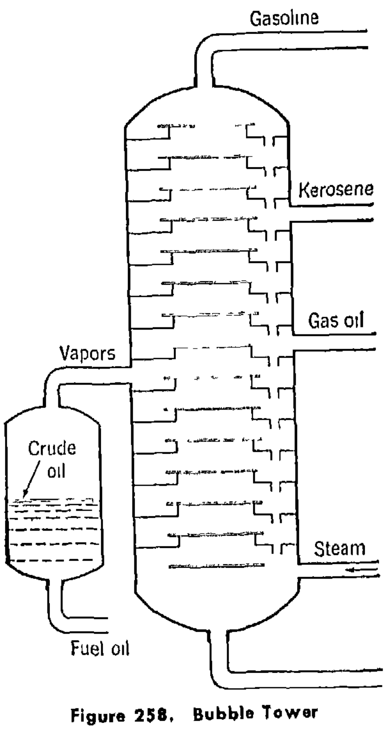


Figure 258. Bubble Tower

divided into several portions — light, medium, and heavy motor oils The paraffin is removed from these oils by chilling them The oils are usually filtered through Fuller's earth to remove some of the colored compounds that they contain The products of the petroleum refinery are usually treated with sulfuric acid to remove objectionable impurities, especially compounds of sulfur The acid is heavier than the oils and settles to the bottom of the treating tanks, where it is drawn off The oils are then washed with a solution of sodium hydroxide or sodium carbonate in order to neutralize the acid Recently, waxes, gums, asphalt, and other substances found especially in motor oils have been removed by the use of solvents such as liquid sulfur dioxide This procedure is said to give lubricating oils that have constant viscosity and do not form deposits of wax, gum, or carbon. Sulfur compounds are now removed by using a solution of litharge, PbO, in sodium hydroxide However, the refineries still use sulfuric acid in enormous quantities

A residue of tar, or of coke if carbonization is complete, is left after the complete distillation and removal of all the oil fractions

TABLE 33

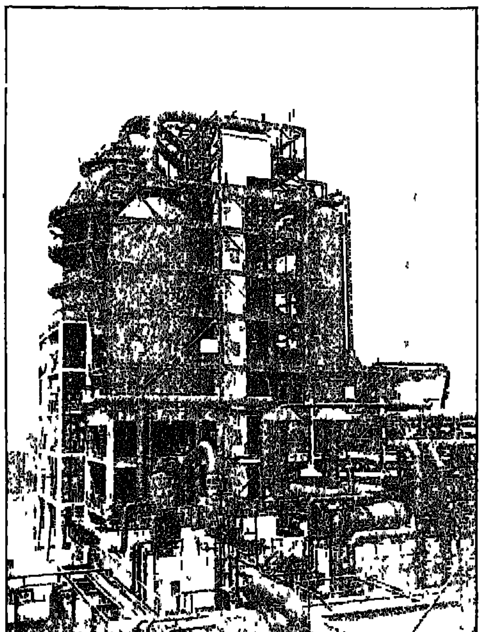
Petroleum Products

Product	Composition	Boiling Point	Uses
Gases	Methane-butane		Fuel, manufacture of carbon black
Petroleum ether	Pentane-heptane	35°–90°	Solvent, dry-cleaning
Gasoline	Hexane-nonane	up to 200°	Fuel, solvent
Kerosene	Decane-hexadecane	200°–300°	Illumination, fuel oil
Gas oil		up to 375°	Cracked to give gasoline, fuel for oil-burning furnaces, enrichment of water gas
Lubricating oil	$C_{20}H_{42}$ up	300° up	Lubrication
Vaseline		semi-solid	Lubrication
Paraffin		melting point about 55°	Candles, water-proofing
Tar			Artificial asphalt
Petroleum coke			Fuel, electrodes

The tar is used in making roofing, sidewalks, and roads Coke is used as a fuel, in metallurgy, and in the manufacture of electrodes

11 Gasoline

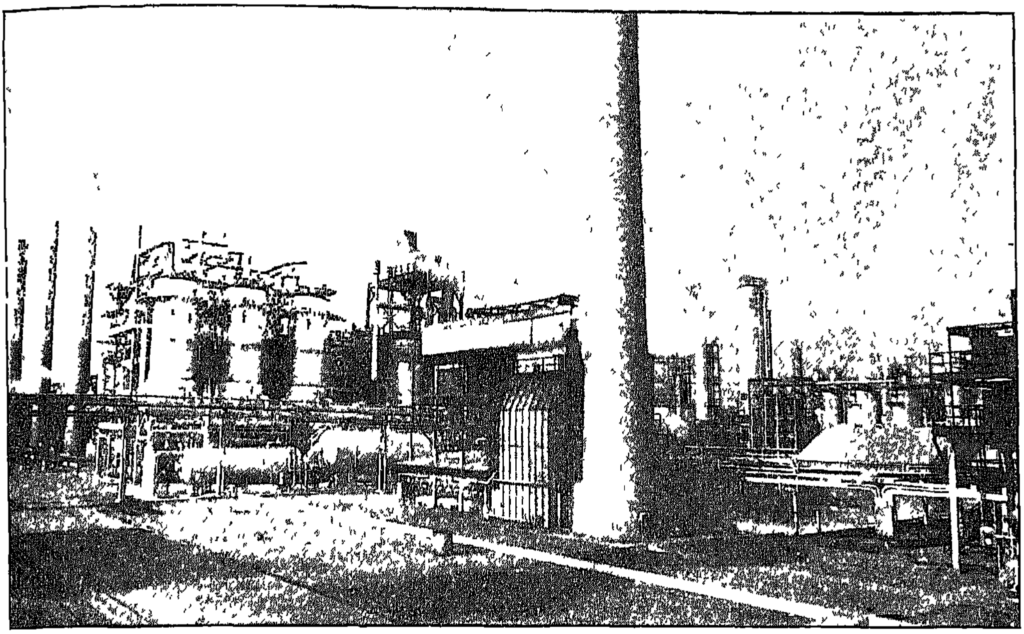
Gasoline is a mixture of low-boiling petroleum hydrocarbons, such as hexane, heptane, octane, and nonane With more than 30,000,000 automobiles to provide with fuel, as well as airplanes and other internal combustion engines, the production of gasoline has become one of the largest industries in the country; in 1940, this production was 206,000,000,000 gallons Ordinarily, the gasoline fraction of petroleum amounts to about 20 per cent of the crude oil, but this has been increased to almost 44 per cent by modifications of refinery practice In the past quarter of a century, the production of gasoline has kept pace with the increase in the number of automobiles, both have increased almost 600 per cent, but the production of petroleum has increased only 200 per cent during the same period



Courtesy of Gulf Oil Corporation

Figure 259 Fluid Catalytic Cracker

Much of the increase in the production of gasoline has been accomplished through the use of a process called *cracking*, by which some of the heavier and less volatile hydrocarbons are broken up into lighter compounds that boil at lower temperatures The original cracking process was developed by Burton in 1913 There are many processes now in use The decomposition of the heavier hydrocarbons is brought about by heating oil under pressure or by passing the hot oil-vapors over catalysts, such as anhydrous aluminum chloride Many different catalysts and different methods of bringing them into contact with the hydrocarbons are



Courtesy of Sun Oil Company

Figure 260 A Large Houdry Catalytic Cracking Unit

in use. Finely divided catalysts are now utilized rather extensively. These are mixed as a powder with the vapors of hydrocarbons. A typical cracking reaction is shown by the following equation:

$$C_{12}H_{26} \longrightarrow C_6H_{14} + C_5H_{12} + C$$
$$\searrow C_6H_{14} + C_6H_{12}$$

After the cracking treatment the oil is passed into a flash chamber from which the vapors enter the "bubble tower." Cracking also produces lighter, lower boiling hydrocarbons that are valuable as fuel for airplane engines.

The demand for gasoline has also been supplied by the recovery of the vapors of low-boiling hydrocarbons from natural gas, which is often saturated with the vapors of such substances, chiefly C_5H_{12}, C_6H_{14}, and C_7H_{16}. They are separated from methane, the principal constituent of natural gas, by the use of activated charcoal, which adsorbs the less volatile portions of the gas more readily than it adsorbs methane, by washing the gas with oil in which the gasoline-hydrocarbons are soluble, or by subjecting the gas to pressure and a low temperature, which liquefies those hydrocarbons that can be used as gasoline. About one tenth of the gasoline produced in the United States is obtained from this source. It is called *casing head gasoline*.

The gasoline produced by cracking processes is often blended with casing head gasoline. The former usually contains less volatile and the latter more volatile hydrocarbons than the "straight-run" gasoline produced by the straight distillation of petroleum.

The present tendency in the industry is in the direction of gasoline containing a single, or at most three or four, hydrocarbons. Such gasolines allow the combustion in automotive engines to be controlled more accurately than is possible with more complex mixtures.

12 Anti-Knock Gasolines

The power obtainable by exploding a mixture of air and gasoline vapor in the cylinders

of an automobile engine depends upon the expansion that occurs at the time of the explosion. If the mixture of gases is compressed before the explosion, more power should therefore be produced. Automobile engineers have made use of this principle in developing the high compression motors that are now widely used. The immediate and practical result is an increase in the mileage per gallon of fuel, but with ordinary gasoline, these high compression motors cannot operate without a rather serious "fuel knock." This knock is produced by a very sudden and complete explosion, which produces a sudden shove against the piston head of the cylinder. To prevent knocking, the explosion must occur more or less as a wave and must develop a slower "push" against the head of the piston. Straight-run gasoline causes the engine to "knock" badly. Gasolines produced by cracking are said to be less objectionable, but most of the gasoline used today is a mixture or blend of hydrocarbons obtained from different sources or in different ways — straight distillation, cracking, natural gas, and so on. These blends are compounded in proportions designed to secure the most satisfactory anti-knock properties. Ordinary distilled gasoline, which produces pronounced knock, contains hydrocarbons consisting of straight chains of carbon atoms, that is, normal hydrocarbons such as normal heptane. The cracked gasoline contains hydrocarbons consisting of branched chains of carbon atoms — for example, iso-heptane and iso-octane (page 560) — which do not cause much if any knock. Benzene is also added to some of the blends to decrease the knock produced by the fuel. The most familiar anti-knock gasoline, however, is that which contains small quantities of lead tetraethyl, ethylene dichloride, and ethylene dibromide, $Pb(C_2H_5)_4$, $C_2H_4Cl_2$, and $C_2H_4Br_2$. The halogen compounds are added to form volatile compounds of lead so that this element is removed from the cylinders along with other products of combustion.

13. Anti-Knock Rating of Gasoline

The rating of a gasoline with regard to its tendency to produce knocking is called the *octane number*. Pure iso-octane,

$$\begin{array}{ccccccccc} & & H & & H & & CH_3 & & \\ & & | & & | & & | & & \\ H_3C & — & C & — & C & — & C & — & CH_3, \\ & & | & & | & & | & & \\ & & CH_3 & & H & & CH_3 & & \end{array}$$

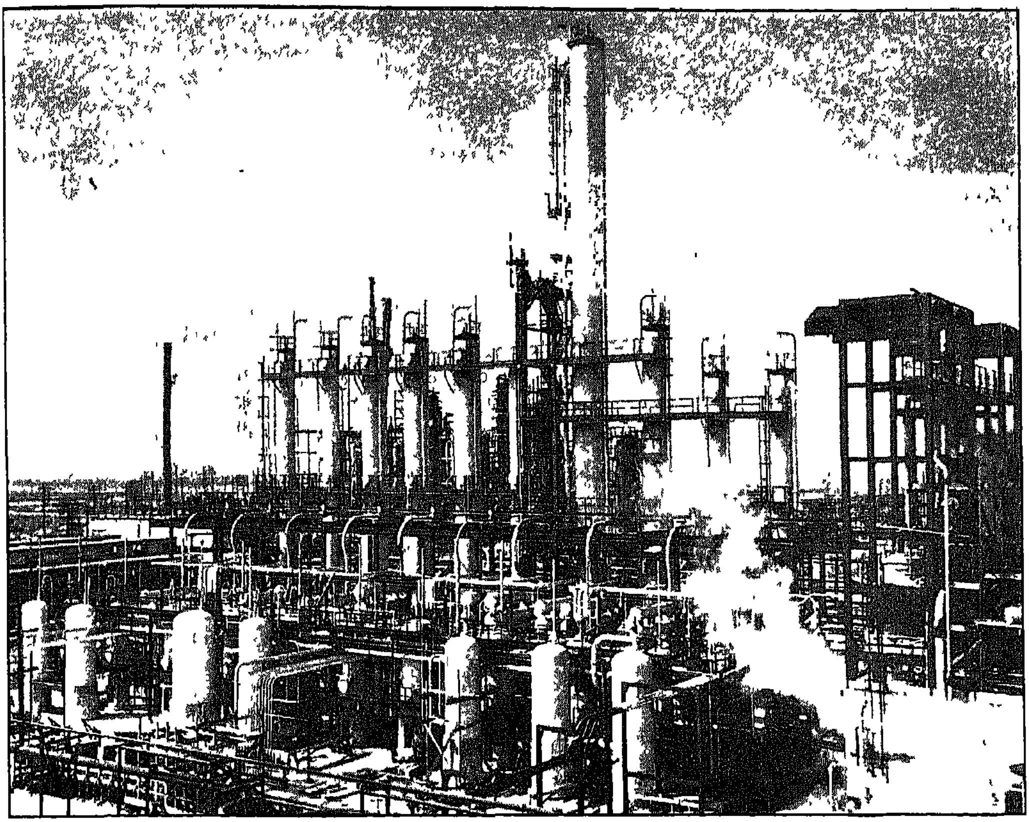
is given an octane number of 100, because it produces little or no knocking as compared with ordinary, straight-run gasoline. Normal heptane,

$$\begin{array}{ccccccccccccc} & & H & & H & & H & & H & & H & & \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ H_3C & — & C & — & C & — & C & — & C & — & C & — & CH_3, \\ & & | & & | & & | & & | & & | & & \\ & & H & & H & & H & & H & & H & & \end{array}$$

produces a very pronounced knock and is given the octane number of 0. To determine the rating of a certain fuel, the gasoline is used in a standard engine and its tendency to produce knocking is compared with different mixtures of the two hydrocarbons named above. If the gasoline produces the same intensity of knocking as a mixture containing 80 per cent of iso-octane, its octane number is 80.

14. Polymerization

During recent years polymerized gasoline has also entered the field. As the name indicates, this process involves the building up of heavier molecules from lighter ones by polymerization. Hydrocarbons, both saturated and unsaturated, of low molecular weight and produced by cracking or by the distillation of petroleum, are heated to 500°–600° under high pressure and in the presence of suitable catalysts. As a result of this treatment the saturated hydrocarbons lose hydrogen and are converted into unsaturated compounds. The unsaturated hydrocarbons polymerize to form other hydrocarbons, many of which are suitable for use as gaso-



Courtesy of Gulf Oil Corporation

Figure 261 An Alkylation Plant

Alkylates are petroleum chemicals used to step up the anti-knock rating of aviation gasoline This plant has contributed greatly to the production of 100 octane gasoline for military purposes

line For example, butylene may polymerize to form a dibutylene

$$2\ C_4H_8 \longrightarrow C_8H_{16}$$

15 Re-forming

In this process hydrocarbons composed, for the most part, of molecules in which the carbon atoms are arranged in straight chains, are cracked The products vary greatly Among them are found unsaturated hydrocarbons which result from the liberation of hydrogen from some of the molecules; branched-chain hydrocarbons such as isobutane and isopentane, and aromatic hydrocarbons such as toluene, $C_6H_5CH_3$ This was an important source of the toluene used to produce the trinitrotoluene (TNT) used in the recent war The unsaturated and branched-chain hydrocarbons produced in this process are generally more desirable components of gasoline than the original saturated straight chain compounds

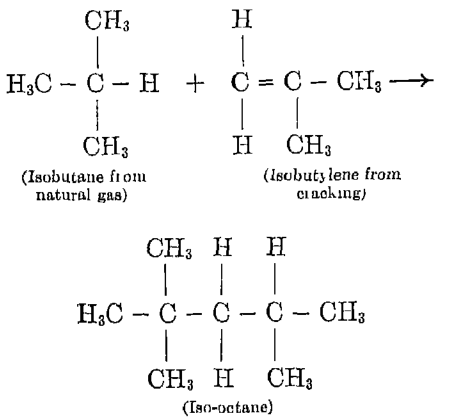
16 Hydrogenation of Petroleum

By a process developed first in Germany and later employed in this country and elsewhere, crude petroleum is hydrogenated by treatment with hydrogen (in the presence of catalysts) under about 200 atmospheres of pressure The distillation of the hydrogenated oil yields much larger quantities of the gasoline-hydrocarbons than can be obtained from untreated, crude petroleum The heavy residues remaining after the more volatile compounds of petroleum have been

removed by fractional distillation can also be hydrogenated in a similar manner to produce gasoline

17 Alkylation

Another process used in the gasoline industry is called *alkylation.* In this process saturated hydrocarbons, such as isobutane, react with unsaturated hydrocarbons, such as isobutylene, to form hydrocarbons that are composed of branched chain molecules

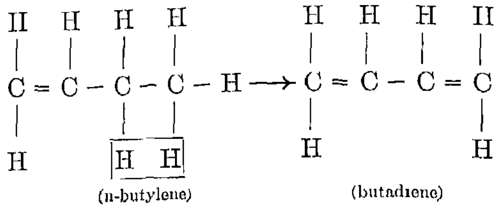


Iso-octane is a liquid hydrocarbon that was widely used during World War II as a high-grade aviation gasoline The reaction by which it is made is catalyzed by hydrogen fluoride.

18. Butadiene

During cracking operations, many different unsaturated hydrocarbons, such as ethylene and propylene, are produced These substances are of value as starting materials for use in the synthesis of many organic compounds. One of the gaseous products of cracking is an unsaturated hydrocarbon of the ethylene series called *normal butylene* This compound can be converted, by a catalyzed reaction in which hydrogen is removed from the molecule, into the still further unsaturated hydrocarbon, *butadiene* This compound is extensively used in the manufacture of Buna S, the synthetic rubber

(page 610) most extensively produced and used during and since World War II



19 Motor Problems of the Future

The tremendous rate at which we are now consuming our petroleum resources causes one to look ahead to the time when these supplies of gasoline and kerosene will have been exhausted This time will not come soon, but since the supply is a natural resource that is not being replenished, it cannot last forever Sooner or later our civilization must find new sources of these fuels or entirely different kinds of fuels that can be used for the same purposes

The Bergius process for the hydrogenation of coal has made available one more source of gasoline and lubricating oils (page 117) This process depends upon the reaction of finely powdered coal, mixed with oil, and hydrogen The reaction is made to occur at about 500°, under high pressures, and in the presence of a catalyst The oil thus produced is fractionally distilled to give many of the products now obtained from petroleum These include gasoline, kerosene, and various grades of lubricating oils But like petroleum itself, the coal used in the Bergius process is also a natural resource and cannot serve as an everlasting source of liquid fuels The oils obtainable from this source, however, may augment considerably the supplies produced from petroleum, as the latter begin to dwindle

A more promising source of motor fuel is the conversion of carbon monoxide into hydrocarbons by the *Fischer-Tropsch Process* In this process, water gas, which contains both carbon monoxide and hydrogen (page 111), is passed over a catalyst (iron and nickel) at about 200° Saturated straight-chain hydrocarbons are produced These compounds can be converted by reforming (page 567) into unsaturated and branched-chain hydrocarbons which give gasoline of excellent anti-knock quality The carbon monoxide and hydrogen used in this process can also be produced by a reaction of methane with steam

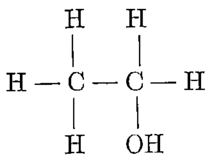
The most likely source of petroleum products

of the distant future is oil shale. Certain shales of many of the western and some of the central states of the United States, as well as shales in other parts of the world, contain organic compounds. The shales do not contain petroleum, but when they are distilled in the absence of air, an oil resembling petroleum is obtained. One ton of shale yields about one barrel of this oil. When the oil is fractionally distilled, the products obtained include gasoline, kerosene, lubricating oils, and similar substances. The distillation of the shale also yields ammonia, which can be converted into ammonium sulfate for use as a fertilizer. At the present time the distillation of shale is not a practical method of obtaining petroleum products, because the expense involved prevents the process from competing successfully with the petroleum refinery.

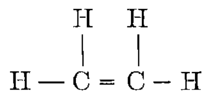
UNSATURATED HYDROCARBONS

20. The Ethylene Series

Ethylene is the most important member of this series of hydrocarbons. The structure of its molecule can be explained most readily through a description of a method by which the substance can be produced. Ethyl alcohol (C_2H_5OH) is treated with concentrated sulfuric acid, or alcohol vapor is passed over anhydrous aluminum silicate. A molecule of water is removed from the alcohol, and the gas — ethylene — is produced.

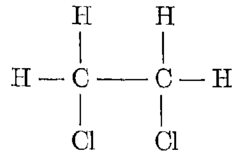


(ethyl alcohol)



(ethylene)

The removal of a hydrogen atom from one carbon atom and the removal of the hydroxyl radical from the other leaves each carbon atom with one unused valence. To show that carbon has a valence of four, the organic chemist places this unused bond between the two carbon atoms, which are then said to be united by a *double bond*. Compounds containing double bonds are *unsaturated*. This means that the molecule will add on atoms of active elements, such as chlorine and bromine. Thus, two atoms of chlorine will combine with a molecule of ethylene to form

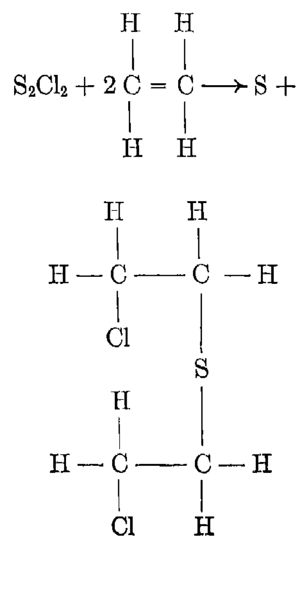


dichloroethane. The unsaturated hydrocarbons also react, as methane does, with chlorine and other active elements to form substitution compounds, in which chlorine replaces hydrogen.

The unsaturated hydrocarbons are more readily decomposed by heat than the saturated hydrocarbons. When a gaseous mixture containing the former is burned, the flame is made luminous by particles of carbon produced by the decomposition. The flame of a gaseous mixture of the saturated hydrocarbons is nearly colorless. In the latter, the hydrocarbons are converted directly in the flame into carbon dioxide and water, while unsaturated hydrocarbons decompose, at least partially, to form some particles of free carbon. These particles soon completely burn if an excess of oxygen is available. If the supply of oxygen is insufficient for their combustion, the particles of carbon escape from the flame as black smoke.

21. The Uses of Ethylene

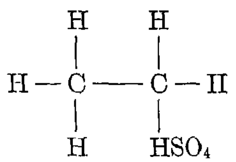
Ethylene has many interesting uses. For example, it reacts with sulfur monochloride to form mustard gas (page 336).



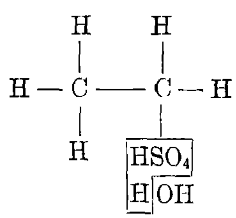
An ethylene-oxygen mixture is used as an anesthetic in general surgical practice It is said to have decided advantages over ether The patient recovers consciousness much sooner; the anesthetic acts quickly, and there is no irritation of the lungs, a condition which sometimes causes pneumonia after the inhalation of ether to produce anesthesia A few disasters, resulting from the chance ignition of the very explosive ethylene-oxygen mixture that must be used, have marred the record of this anesthetic

Ethylene is also used to hasten the ripening of citrus and certain other fruits, or at least to give them the color of ripened fruit when they must be picked and shipped to markets while they are still in the unripened, green-colored state Either during transit to market or upon arrival, the fruit is exposed to an atmosphere containing a small amount of ethylene Its use is also said to increase the sugar content, but not the vitamin content, of the unripened fruit It may also be used to shorten the dormant period through which potatoes and other tubers must pass before they are ready to start growing again

If ethylene is treated with sulfuric acid, the two substances react to form an addition compound



This substance is then allowed to hydrolyze, and a sulfuric acid molecule is formed, leaving a molecule of ethyl alcohol, C_2H_5OH



This reaction is used commercially to produce ethyl alcohol It is typical of a number of reactions, similar in nature, but involving other unsaturated hydrocarbons, that can be used to produce some of the higher alcohols not readily produced by other means

22 The Acetylene Series

The only important member of this series is acetylene, C_2H_2, which is produced by allowing water to react with calcium carbide (page 311) The reaction is as follows

$$CaC_2 + 2\ HOH \longrightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$$

This reaction is typical of those used to produce the hydrogen compounds of the non-metals Compare, in this connection, the production of ammonia from Mg_3N_2 and of phosphine from Ca_3P_2 Structurally, the acetylene molecule differs from the molecules of ethane and ethylene in possessing a *triple bond*, or two additional pairs of electrons between its carbon atoms

$$H - C \equiv C - H$$

Pure acetylene is almost odorless, is poisonous, burns with a yellow smoky flame, and forms addition compounds with chlorine and other active elements The gas is unstable, as might be expected from its heat of formation

$$C_2H_2 \longrightarrow 2\ C + H_2 + 54{,}860 \text{ calories.}$$

It burns with an extremely hot flame, because to the quantity of heat liberated as indicated by this equation there is added the heat produced in the formation of carbon dioxide and water

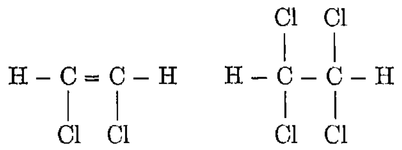
$$2\ C_2H_2 + 5\ O_2 \longrightarrow 4\ CO_2 + 2\ H_2O + 624{,}000 \text{ calories}$$

When it is compressed it is likely to explode violently For this reason liquefied or compressed acetylene is not used for lighting purposes It is a good illuminant, however, because of its highly unsaturated nature When used for this purpose it is usually dissolved under pressure in acetone, in which it is very soluble The solution is stored in cylinders and used, where electrical lighting is not available, as a source of illuminating gas In the days before the

"self-starter" and the storage battery equipment of automobiles were widely adopted, lighting was provided by cylinders containing an acetylene-acetone solution At the present time, acetylene is used for lighting on farms and in isolated communities, and for producing flood lights where electricity is unavailable The oxyacetylene blowpipe is used to produce high temperatures in the welding and cutting of metals Acetylene has also been used as an anesthetic

23 Organic Syntheses Based upon Acetylene

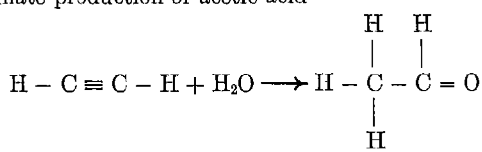
The addition compounds formed by acetylene are represented by the following products with chlorine



(dichloroethylene) (tetrachloroethane)

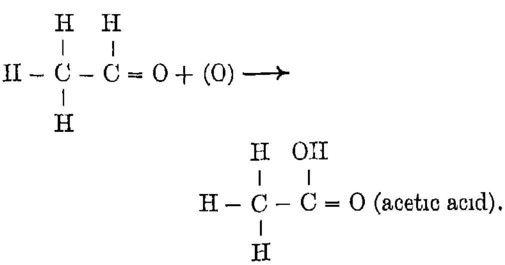
The first of these two compounds is of some importance as a fumigant, in dry cleaning, and as a solvent in the extraction of vegetable oils It is non-poisonous and non-explosive when mixed with air

Because of its unsaturated character, acetylene is the starting material in the production of many synthetic organic compounds One of the most important of these reactions involves the ultimate production of acetic acid



(acetylene) (acetaldehyde)

This reaction occurs in the presence of mercury salts, which act as catalysts The acetaldehyde is then oxidized to acetic acid



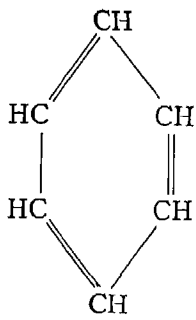
This reaction is also catalyzed, usually by vanadium or cerium oxide

Acetylene is also converted catalytically into ethylene by causing hydrogen to add on to the two carbon atoms

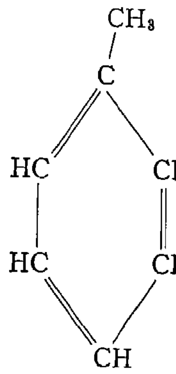
$$C_2H_2 + H_2 \longrightarrow C_2H_4$$

24 The Benzene Series and Related Hydrocarbons

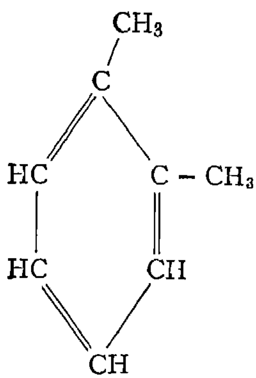
Among the many valuable substances recovered from coal gas and from coal tar — both of which are products of the destructive distillation of coal — are certain hydrocarbons which differ greatly from the hydrocarbons found in petroleum and natural gas Among these are the three most prominent and important members of the benzene series benzene, toluene, and xylene The structural formulas of these hydrocarbons are shown below



(benzene or benzol)

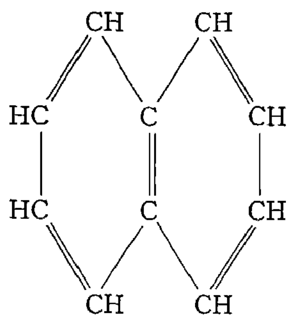


(toluene or toluol)

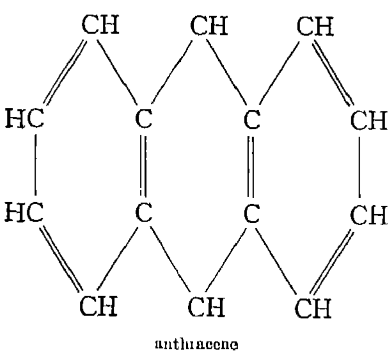


(xylene or xylol)

The chemical properties of these substances show that they are unsaturated. It will be noticed that three double bonds are placed in each molecule. This arrangement permits each carbon atom to be displayed as having its normal valence (four). We are not to think, however, of the benzene hydrocarbons as showing the same tendency as ethylene, for example, to form addition compounds. Instead, they are only slightly active in this respect. They form substitution compounds more readily. The ring structure, shown above, is based largely upon the chemical properties of these substances. This structure will be discussed further in another chapter (page 593). These hydrocarbons are used as solvents, they are used in the manufacture of dyes, drugs, and explosives, and benzene finds some use as a motor fuel. Because of the odors of some of them, or the odors of materials from which they are produced, they are sometimes called the *aromatic hydrocarbons*.



naphthalene
($C_{10}H_8$)



anthracene
($C_{14}H_{10}$)

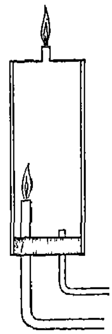


Figure 262. The Burning of a Gas in Air and the Burning of Air in a Gas

The lower flame is caused by the reaction between the gas which fills the large tube and the air which is drawn into the tube through the opening at the bottom. The upper flame is caused by the combustion of the gas in the air.

Coal tar is also the source of two other hydrocarbons of great importance — naphthalene and anthracene. These substances are related to benzene, but they differ from it in the complexity of their ring structures. These hydrocarbons are also unsaturated. Naphthalene is used as moth-balls, in the enriching of gas, and in the manufacture of dyes, such as indigo, and of many other valuable organic compounds. Anthracene is used in making dyes, particularly some of the important red dyes.

ILLUMINATING AND FUEL GAS

25. Gas Flames

The heat liberated during combustion may heat the solid products of combustion, or the burning substance itself, to incandescence. When this happens the reaction is accompanied by light. When charcoal or coke burns, the solid becomes white-hot and emits light, but there is little or no flame. The flames which accompany the burning of coal, oil, or a candle are the result of the combustion of gases that are vaporized from the combustible substance by the heat of the reaction. These flames are luminous, if carbon compounds in the gases are decomposed to form small particles of solid carbon (page 569).

Ordinarily, we think of a stream of gas as burn-

ing in air This is because we store up the gas and ignite it at the outlet of a small tube or burner, where it comes into contact with the air We might secure the same result if we stored up air and ignited a small stream of it as it escaped into an atmosphere of gas We might then think of air as burning in gas Combustion is really a chemical reaction between two substances, and although we usually speak of one substance as supporting the combustion of the other, this practice is only a convention Figure 262 illustrates a method by which the burning of air in an atmosphere of gas can be demonstrated

26 The Structure of Flames

Simple flames, consisting of two cones, one within the other, are produced when one gas burns by *combining* with another (Figure 263) Such flames are produced, with the ordinary Bunsen burner, when hydrogen or carbon monoxide burns in the air, or when hydrogen burns in chlorine Combustion occurs only in the outer cone The inner cone consists of uncombined gases

If the gas contains hydrocarbons, a more complex flame (Figure 263) is produced If the openings at the bottom of the burner are closed, the gas must burn in air, drawing from the surroundings the oxygen needed for the reaction Under these conditions, the hydrocarbons in the interior of the flame are heated, but there is no oxygen to cause their combustion The molecules are consequently decomposed (cracked), and particles of carbon that are liberated make the flame luminous If the openings at the bottom of the burner are opened, air is mixed there with the gas, and a flame such as that shown in Figure 263 results

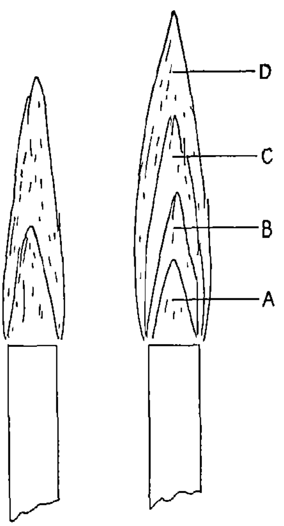


Figure 263 Simple and Complex Flames

The flame on the left is produced when one gas burns by directly combining with another The flame on the right is produced by burning hydrocarbons

The different cones of a flame are caused by the different reactions that occur in them In Figure 263, cone (*A*) contains unchanged gases The temperature in this region is low, a match suspended in the mouth of the Bunsen burner, before the burner is lighted, is not ignited by the burning gas The combustion begins in cone (*B*). The reaction in this cone results in the formation of hydrogen and carbon monoxide Cone (*B*) is bluish-green in color, if the air supply is properly regulated If too much air is admitted, this cone "strikes back" — that is, travels down the barrel of the burner and causes the gas to ignite at the base In cone (*C*) hydrogen and carbon monoxide are partially converted into water and carbon dioxide Sufficient heat is liberated in this region to crack some of the unchanged hydrocarbon molecules (especially acetylene and ethylene), thus producing small particles of carbon, which make this cone luminous The hottest part of the flame is just below the tip of this cone The particles of carbon are completely burned, however, in cone (*C*), hence cone (*D*) is not luminous In cone (*D*) the combustion of hydrogen and carbon monoxide is completed This cone is most apparent as a blue, almost invisible region, near the base of the flame, since the luminous region of cone (*C*) obscures it in the upper portion of the flame

The luminosity of a flame depends upon several factors the air supply, the pressure of the gas, the temperature of the burner tube, the gas, and the air, and the presence of inert gases In some flames, a portion of the energy of the reaction is released as light, and the flames are luminous, although no solid particles are present This happens, for example, in the burning of ammonia

The temperature attained in the flame of a Bunsen burner varies under optimum conditions from 300° near the base of the flame to about 1500° just above cone (*C*) That portion of the flame which contains hydrogen and carbon monoxide (cone *B*) is sometimes called the *reducing flame*, because these substances act as reducing agents The upper portion of the flame, in which there is an abundant supply of oxygen, is called the *oxidizing flame*

27. Gas Mantles

Water gas (H_2 and CO), and also natural gas, which contains large amounts of methane but very little of the unsaturated hydrocarbons, burn with an almost colorless, non-luminous flame If such gases are used for illumination, a gas mantle must be employed Before the extensive use of electricity for lighting, the Welsbach gas mantle was an important illuminating device These mantles consist of the oxide of thorium (99 per cent) and the oxide of cerium (1 per cent) When this mantle is suspended about a flame, it becomes incandescent and emits a brilliant light, which is much superior to the ordinary luminous gas flame

28 Miners' Safety Lamp

Many of the disastrous explosions in coal mines result from the ignition of mixtures of air and coal dust or methane (fire damp) An open flame carried by a miner as a source of light is evidently very dangerous for this reason In 1815, Sir Humphry Davy invented a safety lamp which can be carried by miners without much danger of igniting explosive mixtures Davy's lamp (Figure 264) is based upon the principle that a flame may be extinguished if the temperature of the burning gases becomes less than their ignition point The ordinary glass chimney is replaced by a wire gauze or screen If a mixture of methane and air, for example, starts to burn near the flame and inside the gauze, it travels out to the screen, which conducts the heat away so rapidly that the mixture on the outside does not reach the ignition temperature The principle of the safety lamp can be demonstrated by lowering a wire screen over a flame The flame continues to burn beneath the screen, but the gases above are not heated to their ignition temperature Or if a screen is placed above a burner, the gas above the screen may be ignited without affecting the gas below the screen The Meker burner (Figure 265) makes use of the same principle. The

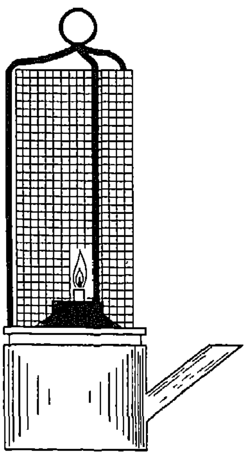


Figure 264 Miners' Safety Lamp

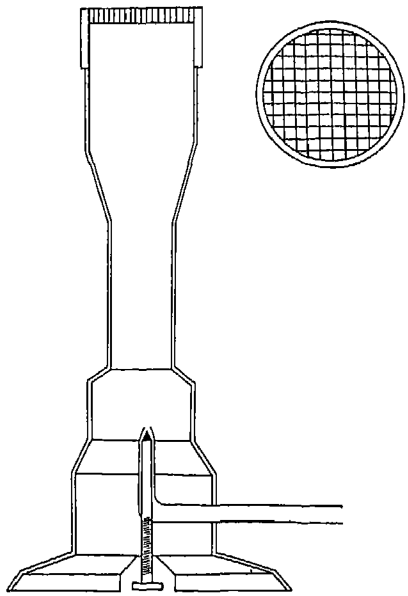


Figure 265 Meker Burner

"striking back" of the flame is prevented by placing a screen at the top of the barrel of the burner. This screen prevents the gas in the barrel from becoming hot enough to ignite. The screen divides the flame into a number of small cones, and very rapid combustion is effected by admitting an excess of air at the base of the burner. A temperature some 400° higher than that obtainable with an ordinary Bunsen burner may be produced by the Meker burner.

29 Coal Gas

When coal is heated in the absence of air, the gases which are evolved are combustible. In plants operated principally for the production of municipal gas supplies, bituminous coal is used, since this gives more volatile substances than anthracite coal. Coal gas is also a by-product of the modern coke ovens, which are operated primarily for the production of coke. A coal-gas plant consists of the iron retorts, in which the coal is heated (Figure 266), the hydraulic main, condensers, water and oil scrubbers, a sulfur remover, and the gas-holder. The gases that escape from the retorts bubble through the water seal in the hydraulic main. Here a considerable portion of the tar is collected. In the condenser, the rest of the tar is separated, and this flows into a tar-well. The gases then pass into the first of the scrubbers. This is a tower which is filled with loose coke. Water is sprayed in at the top of the tower, and ammonia and some of the hydrogen sulfide dissolve in it. In another scrubbing tower, heavy oil is used to dissolve benzene and toluene. The hydrogen sulfide is then removed in the purifier, which contains quicklime or moist ferric oxide. The gas is then stored in the gas-holder, from which it is forced out into the city's mains.

The composition of coal gas varies considerably with the kind of coal that is heated in the retorts and with the temperature. One ton of soft coal produces, as primary products, about 1300 pounds of coke, 120 pounds of tar, and 12,000 cubic feet of gas. From the gas there may be recovered from 10–25 pounds of ammonium sulfate, 10 pounds of benzene, and about 3 pounds of toluene. The tar also gives many valuable products, such as phenol, naphthalene, anthracene, and pitch (see page 571). The coal gas finally collected in the gas-holders contains about 30–50 per cent of hydrogen (by volume), 20–35 per cent of methane, 10 per cent of carbon monoxide, smaller amounts of unsaturated hydrocarbons, such as ethylene and acetylene, and vapors of benzene and toluene. The percentage of hydrogen increases, when high temperatures are used in distilling the coal. The luminosity of the coal gas flame depends upon the percentage of unsaturated hydrocarbons in the mixture, since these are decomposed more readily into free carbon than the saturated hydrocarbons.

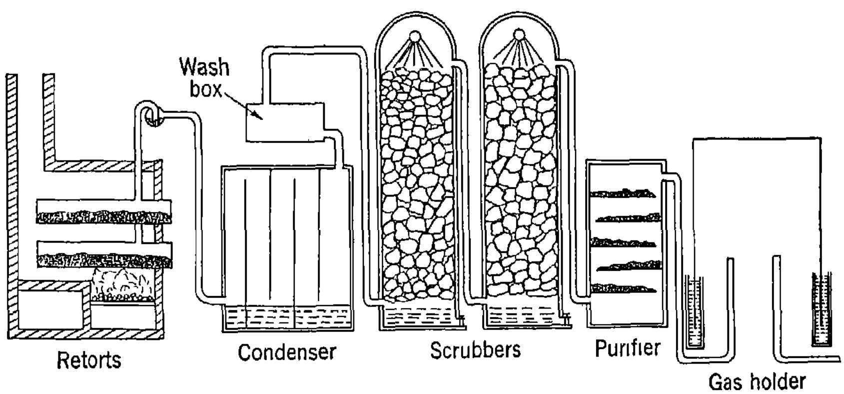


Figure 266 Coal Gas Plant

30 Water Gas

The production of water gas by passing steam through beds of red-hot coke has already been discussed (page 111). This gaseous mixture contains hydrogen and carbon monoxide. The flame of this gas is hot but non-luminous. Water gas is an excellent fuel but has no value for lighting purposes, unless the Welsbach mantle is used. It is often enriched by the addition of hydrocarbons from petroleum. The hot gas passes upward through a tower filled with brick over which oil is sprayed from the top of the tower. The vapors from the oil, mixed with water gas, then pass into another heating chamber where the hydrocarbon molecules are cracked. The changes that occur during cracking result in the formation of considerable quantities of unsaturated hydrocarbons, tar, and gas carbon. The tar must be removed by scrubbing. In addition to producing a gas that burns with a luminous flame, the enrichment of water gas in this manner adds substances that can be detected by their odors. This allows the detection of the gas with its poisonous carbon monoxide content; water gas that has not been enriched is odorless and therefore much more dangerous. The use of water gas as a source of hydrogen has been mentioned in a previous chapter (page 111).

31. Producer Gas

A cheap fuel that is used rather widely in the industries is produced by blowing air through thick beds of hot coal. The carbon dioxide that is produced in the lower portions of the coal is reduced to carbon monoxide at the higher levels. Some steam is blown in along with the air, and this is reduced to hydrogen by the reaction with hot coal. Not enough steam is used to cool the coal beds very much, and since the combustion of the coal (to form carbon dioxide) liberates a large amount of heat, the reaction goes on continuously. Gases, such as methane, are distilled from the coal. Hence, the principal constituents of producer gas are hydrogen, carbon monoxide, methane and other hydrocarbons, carbon dioxide, and nitrogen. Producer gas is used as a fuel in gas-burning industrial furnaces and also, when mixed with air, in internal combustion engines. It is most often made in the same plant where it is used. If the gas is produced as required, it is possible to use it while still hot, thereby saving some energy and doing away with the necessity of supplying large gas-holders for storage.

32 Blast-Furnace Gas

Iron ores are reduced to metallic iron by heating the ores, which are usually oxides, with coke in the blast furnace. The heat is supplied by burning some of the coke in a blast of air that is blown into the furnace. The gases that escape contain carbon monoxide and some hydrogen, which comes from the reduction of the water that is present in the ores. The gas also contains nitrogen and carbon dioxide. In general, it resembles producer gas, but it is of a lower quality because of its greater percentage of non-combustible components.

NATURAL RUBBER

33 Chemical Nature of Rubber

The world's supply of rubber comes from a tree that grows wild in certain tropical regions, and which is also cultivated on "rubber" plantations. The trees are "tapped" by cutting through the bark, and from the cuts there flows a liquid, called *latex*, which is an emulsion of small rubber particles dispersed in water. The emulsion is stabilized by the presence of nitrogenous substances, which act as protective colloids. The addition of acetic acid precipitates these substances, and causes the separation of the rubber from the dispersing medium. The rubber that separates is in the form of a soft dough-like mass and is white if pure. To coagulate the latex from the wild trees, wooden paddles are dipped into it and then held in an acrid wood smoke. When the



Courtesy of United States Rubber Company

Figure 267 Tapping a Rubber Tree

acid in the smoke has coagulated the rubber, the paddle is again dipped into the latex, and so on This process results finally in the accumulation of a large ball of rubber on the end of the paddle

The coagulated rubber, if pure, consists of a complex hydrocarbon, which is a polymerized form of *isoprene*

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{}{\underset{|}{C}}} - CH = CH_2 \quad (C_5H_8)$$

The polymer (rubber) is sometimes called *caoutchouc* and, since its exact molecular structure is unknown, it is represented by the formula $(C_5H_8)_x$

34 Properties and Uses of Rubber

Pure rubber becomes brittle in cold weather and in warm weather is entirely too soft and sticky to be of any use in the manufacture of rubber articles. These difficulties are prevented by *vulcanizing* the rubber. This process consists in heating the raw rubber with small amounts of sulfur or sulfur monochloride, S_2Cl_2 The exact nature of the chemical change involved is not known Some of the atoms of sulfur, however, must become attached by forming bonds with carbon atoms that are joined by double bonds in the rubber molecule From 5 to 30 per cent of sulfur is added during vulcanization Small amounts are used in making soft and elastic vulcanized rubber, while hard rubber, or *ebonite,* results when larger amounts of sulfur are added Small percentages of certain organic compounds act, catalytically, to increase the speed of vulcanization These substances are called *accelerators*

Most rubber articles contain several substances in addition to rubber and sulfur Red rubber contains antimony sulfide, and black rubber contains carbon black Not only do these substances impart color to the finished product, but many of them increase the resiliency, strength, toughness, and resistance to wear Zinc oxide is very often added to impart these qualities to the rubber used in the treads of automobile tires Since 1927, the average mileage of tires has been more than doubled by the use of these substances, and also by improvement in the fabric used in the manufacture of tires

The extent to which the automobile industry depends upon rubber is shown by the fact that the average car has 200 parts made of, or containing, rubber About 145 pounds is used in the manufacture of each car In addition, rubber is used in some 32,000 articles Altogether, these uses consume about 1,100,000,000 pounds of rubber annually in the United States

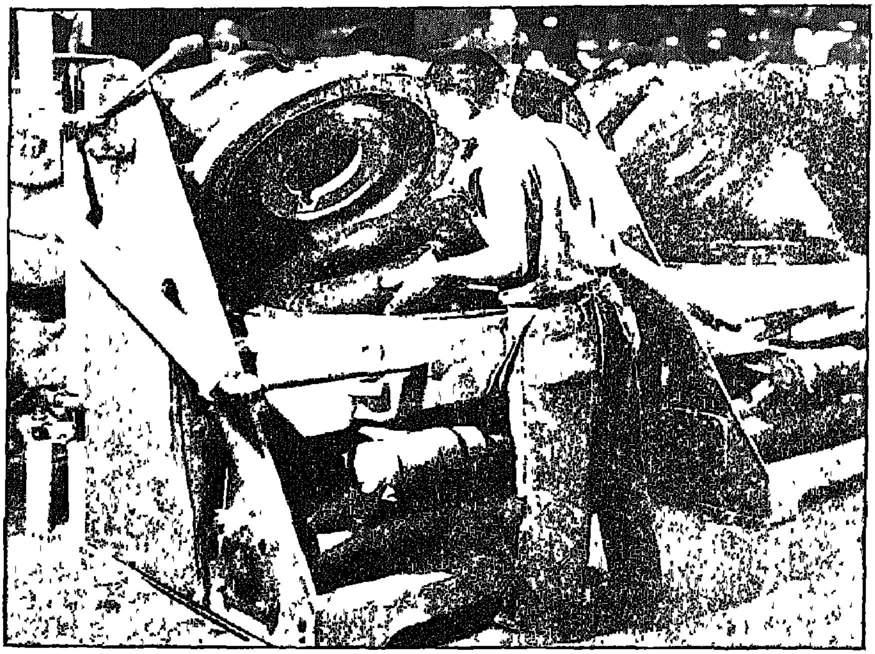
Review Exercises

1 How is the large number of organic compounds explained?

2 What does the term *homologous series* mean as used in referring to hydrocarbons?

3 Give the name and structural formula of one member of each of the four series of hydrocarbons.

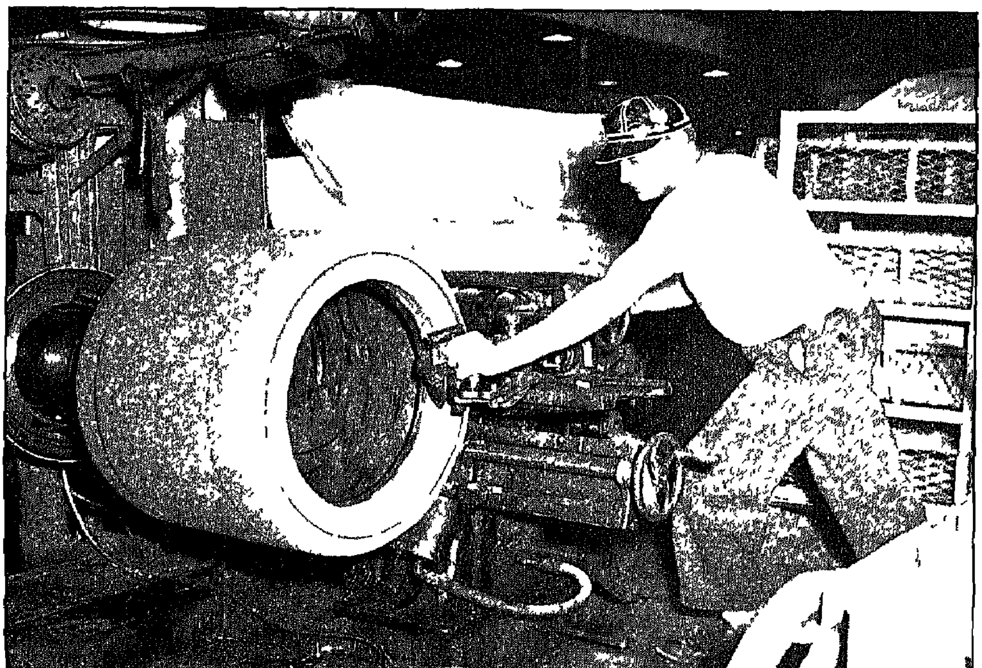
4. How are the unsaturated hydrocarbons dif-



Courtesy of The Goodyear Tire and Rubber Company

Figure 268 Vulcanizing Tubes for Tires

The rubber to make tubes is mixed with sulfur and other substances and then heated with steam under pressure



Courtesy of The Goodyear Tire and Rubber Company

Figure 269 Making Automobile Tires

ferent in structure and in chemical properties from the saturated hydrocarbons? Give an example of each class of hydrocarbons.

5. Define isomers. Illustrate by giving the structural formulas of the isomers that correspond to the empirical formula C_4H_{10}.

6. Suggest as many different isomers as you can for the empirical formula C_5H_{12}.

7. What are the differences in the composition of gasoline, kerosene, and lubricating oils?

8. What does the term *cracking* mean as applied to the production of gasoline?

9. How is ethylene produced from grain alcohol (C_2H_5OH)? How is the same alcohol made from ethylene?

10. Calculate the densities of methane, ethylene, and acetylene (in their gaseous states and under standard conditions) from their formulas.

11. How many calories of heat are evolved during the combustion of 10 standard liters of methane?

12. Why is a high pressure favorable to the reactions involved in the Bergius process of "liquefying coal"?

13. From what source are benzene, toluene, and xylene obtained? How do the structures of these hydrocarbons differ?

14. Why is a flame of burning hydrogen not luminous? Why do unsaturated hydrocarbons produce flames that are more luminous than those produced by saturated hydrocarbons?

15. How and why is water gas enriched?

16. Explain the principles upon which the Welsbach gas mantle and the miners' safety lamp are based.

17. Which of the following hydrocarbons will produce the greatest quantity of water when one gram-molecular weight of each is burned? Benzene, acetylene, ethane, and toluene.

18. Why are coal gas and water gas considered more valuable fuels than producer gas?

19. A sample of gas containing ethylene and hydrogen was burned, forming 18 g. of water and 22 g. of carbon dioxide. What volume did the original gas sample occupy under standard conditions?

20. If water gas can be represented as an equal molecular mixture of hydrogen and carbon monoxide, what volume of air (21 per cent oxygen) will be required to burn completely 10 liters? Assume standard conditions in calculating the volume of air.

21. The octane number of a gasoline is 90. Explain.

22. Identify isoprene, xylene, oil shale, polymerization, reducing flame, naphthalene, paraffin base oils, marsh gas, isobutane.

23. Complete the simple, or empirical, formula of one hydrocarbon containing eight carbon atoms (per molecule) in each of the four series of hydrocarbons.

24. Would you expect to obtain one, two, or more different compounds when chlorine reacts to replace *one* atom of hydrogen in the molecule of normal butane? Explain.

25. Explain the nature of the changes involved in each of the following processes used in the gasoline industry: alkylation, reforming, polymerization, hydrogenation.

26. Two gram-molecular weights of methane contain the same weight of carbon and four times as much hydrogen as one gram-molecular weight of acetylene. More heat is liberated, however, by the combustion of the latter. Explain.

27. "High test" gasoline contains hydrocarbons of smaller molecular weight than "low test" gasoline. For equal volumes of the vapors of the two grades of gasoline, at the same temperature and pressure, which liberates during combustion the greater quantity of energy? Explain.

References for Further Reading

Bacon, R. F., and W. A. Hamor, *American Petroleum Industry*. New York: McGraw-Hill Book Company, 1916.

Burrell, G. A., *Recovery of Gasoline from Natural Gas*. New York: Reinhold Publishing Company, 1925.

Dunstan, A. E., *The Science of Petroleum*. New York: The Oxford University Press, 1938.

Fisher, H. L., *Rubber and Its Use*. The Chemical Publishing Company, 1941.

Howe, H. E., *Chemistry in Industry*, chaps. IV and XVII of vol. I.

U.S. Bureau of Mines, *Origin of Petroleum*. Bulletin 220, Washington, D.C.

Cracking *Chem and Met Eng*, **35**, 610 (1928), **38**, 343 (1931), *Ind and Eng Chem*, **20**, 1099 (1928), **21**, 643 (1929).

Ethylene *Ind and Eng Chem*, **10**, 339 (1924), **19**, 1135 (1927), **22**, 844 (1930), **23**, 1112 (1931), *J Chem Ed*, **2**, 459, 1181 (1925)

Industrial Gases: *Ind and Eng Chem*, **17**, 94 (1925), **18**, 1273 (1926), **22**, 502 (1930), *News Edition*, **20**, 62 (1942), *Chem and Met Eng*, **29**, 795 (1923), *J Chem Ed*, **5**, 291 (1928), **6**, 738 (1929)

Petroleum and Hydrocarbons *J. Chem Ed*, **3**, 683 (1926), **8**, 941, 1930 (1931), **10**, 524 (1933), **11**, 51 (1934), **18**, 582 (1941), *Ind and Eng Chem*, **27**, 648 (1935), **28**, 860 (1936), **30**, 222 (1938), *News Edition*, **18**, 347 (1940), *Chem and Met Eng*, **49**, 1 (1942)

Rubber *J Chem Ed*, **2**, 1176 (1925), **3**, 253 (1926), **6**, 1286, 2235 (1929), **7**, 1788 (1930), **8**, 7 (1931), **9**, 975 (1932), **12**, 135 (1935), *Nat Geog. Mag*, Feb 1940

Snythetic Rubber *Ind and Eng Chem*, *News Edition*, **18**, 285, 374, 540 (1940), *Ind and Eng Chem*, **32**, 464, 1153 (1940), *Chem and Met Eng*, **47**, 220, 561 (1940).

37

DERIVATIVES OF THE HYDROCARBONS

I turned my chair to the fire and dozed. Again the atoms were gambolling before my eyes. Long rows ... turning and twisting in snake-like motion. But look! What was that? One of the snakes had seized hold of its own tail, and the form whirled mockingly before my eyes. As if by a flash of lightning I awoke.

KEKULE

1 Alkyl Radicals

Many organic compounds are produced by the substitution of various kinds of atoms and radicals for one or more of the hydrogen atoms of a hydrocarbon molecule. Substances of this kind are called *derivatives* of the hydrocarbons. Some of them occur in different plant and animal products, and these can be changed by means of certain chemical reactions into other derivatives. On the other hand, some of the derivatives are, or may be, produced directly or indirectly from the hydrocarbons themselves by the method of substitution. The group remaining after the replacement of one hydrogen atom in the molecule of a methane hydrocarbon is called an *alkyl* radical. The alkyl radicals corresponding to the first ten members of the methane series of hydrocarbons are

Methyl	CH_3	Hexyl	C_6H_{13}
Ethyl	C_2H_5	Heptyl	C_7H_{15}
Propyl	C_3H_7	Octyl	C_8H_{17}
Butyl	C_4H_9	Nonyl	C_9H_{19}
Amyl	C_5H_{11}	Decyl	$C_{10}H_{21}$

For the most part, we shall confine our discussion to the derivatives of the methane series of hydrocarbons, but in the latter part of this chapter we shall also present some of the derivatives of benzene, toluene, and other aromatic hydrocarbons. Speaking, for the present, of the derivatives of methane and its homologues, and of the compounds which contain only oxygen in addition to carbon and hydrogen, we find that six classes of derivatives make a convenient grouping of many organic compounds of great importance. These six classes are discussed below.

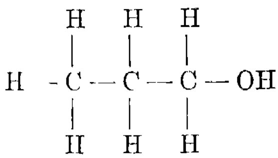
2 The Alcohols

Derivatives of hydrocarbons that contain one or more hydroxyl groups in place of one or more hydrogen atoms of the molecule are called *alcohols*. The most familiar alcohols are those which contain the methyl and ethyl alkyl groups, and which may be regarded as derivatives of methane and ethane, respectively.

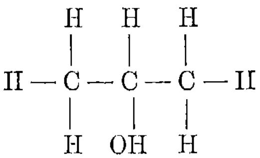
Methyl alcohol CH_3OH
Ethyl alcohol C_2H_5OH or CH_3CH_2OH

For each of the first two alcohols only one structural formula is possible, and there are, therefore, no isomers of these substances. Isomerism makes its appearance in propyl alcohol, which has two isomeric forms. Four isomers of butyl alcohol exist, and the number of possible isomers corresponding to the

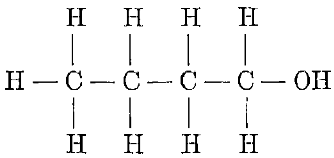
empirical formula $C_{13}H_{27}OH$ reaches into the hundreds



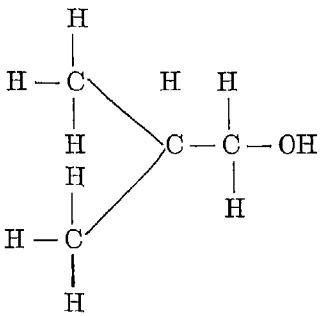
Normal (n) propyl alcohol



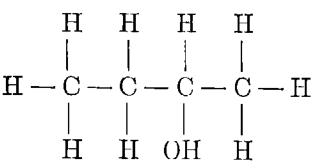
Isopropyl or secondary propyl, alcohol



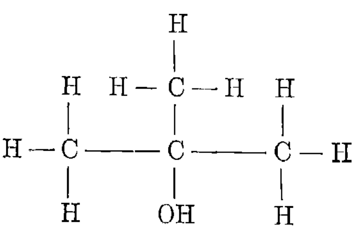
Normal butyl alcohol



Isobutyl alcohol



Secondary butyl alcohol

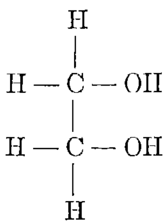


Tertiary butyl alcohol

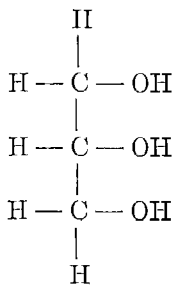
The names methanol, ethanol, propanol, and so on, are sometimes used to designate the different alcohols, the ending *-ol* indicating the presence of the hydroxyl group The terms *primary, secondary,* and *tertiary* alcohols, as used above, refer to compounds in which the following groups appear

Primary — CH_2OH
Secondary — CHOH
Tertiary — COH

All of the substances named above are *monohydric* alcohols *Glycol* and *glycerine* (glycerol) are dihydric and trihydric alcohols, respectively The former contains two and the latter contains three hydroxyl groups per molecule



(glycol)



(glycerol)

There are several glycols The substance represented by the formula $C_2H_4(OH)_2$ is ethylene glycol, which is used as an antifreeze in automobile radiators For this purpose it is preferable to methyl and ethyl alcohols because of its relatively high boiling point, 197 4°

3 Glycerine

Glycerine, or *glycerol,* is a by-product of the soap industry Fats are compounds derived from glycerine and certain organic acids, when a fat is treated with sodium hydroxide, the acid is converted into soap — a sodium salt of the acid — and glycerine is set free Glycerine can also be produced by synthetic processes, and it is produced in small amounts during the fermentation of sugar to make ethyl alcohol Even during World War I, this method — sugar fermentation — was used extensively in Germany,

and it is said that the percentage of glycerine in the solution resulting from the fermentation could be increased to an amount corresponding to about one third of the sugar consumed in the reaction. The production of glycerine by this and by other methods for use in making nitroglycerine becomes important when fats must be conserved for use as food.

Glycerine is a colorless, oily, sweet-tasting liquid. Besides its rôle in the manufacture of nitroglycerine, it is used to prevent the drying-out of many products, such as ink, cigarettes, and smoking-tobacco, and as an antifreeze in automobile radiators. It is miscible with water in all proportions, and pure glycerine is very hygroscopic. This property makes glycerine suitable for use in lotions, soaps, and cosmetics. Because of its sweet taste it is also used in medicines and confections.

4 Methyl Alcohol (Methanol) CH_3OH

Until about 1925, this alcohol was produced almost universally by the destructive distillation of wood (page 292). For this reason it came to be known as *wood alcohol*. Hard woods, such as birch and beech, are used. The yield is about two gallons of alcohol per ton of wood. At the present time, methanol is produced catalytically by the direct combination of hydrogen and carbon monoxide. A somewhat modified water-gas mixture is heated under pressure and in the presence of zinc oxide, or other catalysts, to bring about the reaction. When this process was first put into operation in Germany, methanol could presumably be manufactured in that country and shipped to the United States at a price considerably lower than the price of the methanol produced in this country by the wood distillation industries. Industrial plants using the synthetic process are now operated in the United States, and in many other parts of the world. In one modification of the process, carbon dioxide is used instead of carbon monoxide.

Methanol is a colorless liquid, which boils at about 66°. It is extremely poisonous when taken internally, or when the vapor is breathed. It produces blindness, by its action on the optic nerve, and often causes death. Industrially, methanol is a very important liquid and chemical reagent. It is widely used as an antifreeze and as a solvent in the manufacture of certain substances, such as varnishes and shellacs. It is also used extensively in the manufacture of formaldehyde, dyes, and drugs, and as a denaturant of ethyl (grain) alcohol.

5 Ethyl Alcohol (Ethanol) C_2H_5OH

We have mentioned, in the preceding chapter, the production of ethyl alcohol from ethylene. This process is now used commercially on a large scale. The production of ethyl alcohol in wine, beer, and other alcoholic beverages, as well as a large part of the supply of industrial alcohol, depends upon the fermentation of sugar or starch, a chemical change brought about by the action of certain substances produced by yeast. This process of producing alcohol should be called *alcoholic fermentation* to distinguish it from other changes in which microscopic organisms convert one substance into another. The souring of milk and the production of vinegar from cider, for example, are referred to as acid fermentations.

The reaction in which glucose is converted into ethyl alcohol also produces carbon dioxide.

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\ C_2H_5OH + 2\ CO_2$$

The starting material may be glucose itself, or other substances which can be converted readily into glucose or sugars similar to it. These substances include other sugars, such as sucrose (cane sugar) and maltose, fruit juices, which contain sugars, and starch, $C_6H_{10}O_5$. Even cellulose, which constitutes the woody structure of all plants, may be changed first into glucose and then into ethyl alcohol. Alcoholic fermentation is catalyzed by certain substances called

enzymes, which are produced by the yeast cells. The reactions in which enzymes are involved will be discussed at greater length in Chapter 38, where sugars, starch, and cellulose are presented. Ordinary cane sugar, starch, and cellulose are not changed directly into alcohol by yeast. Cane sugar, $C_{12}H_{22}O_{11}$, is first converted into simpler sugars that have the formula $C_6H_{12}O_6$ by an enzyme called *invertase* produced by the yeast cells.

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2\ C_6H_{12}O_6$$

These simpler sugars are then converted into alcohol by a second yeast-enzyme, called *zymase*. Starch must first be changed into sugars by boiling it with dilute hydrochloric acid solution or by the action of enzymes. Cellulose is also converted into sugar by boiling it with concentrated acid, and the sugar is then fermented by the action of yeast. However, cellulose is not the source of much glucose or alcohol at present.

Solutions containing 14 to 18 per cent of alcohol can be made directly by fermentation. At higher alcoholic concentrations the yeast cells are killed. Higher proportions of alcohol are obtained by the fractional distillation of the naturally fermented product. By this means, a solution containing 95–96 per cent of alcohol can be produced. Practically *absolute* (or approximately 100 per cent alcohol) can be produced by treating 95 per cent alcohol with some dehydrating agent, such as quicklime, and distilling. Absolute alcohol is usually prepared on an industrial scale, however, by adding benzene to 95 per cent alcohol and distilling this mixture. The first portion of the distillate, which contains the benzene, water, and some alcohol, is discarded.

Pure ethyl alcohol is a colorless liquid, which boils at 78.3°, has a density of 0.789 (20°), and freezes at about −117°. Next to water, it is the most widely used solvent. It is used in the extraction of certain organic compounds from natural materials and in the preparation of varnish, shellac, films, lotions, dyes, medicines, flavoring extracts, tooth pastes, and hundreds of other industrial and pharmaceutical products. It is used in reactions leading to the production of ethylene, chloroform, ether, iodoform, and several thousand medicines. It may also be used as a fuel. Solid alcohol or "canned heat" is usually made from soap and alcohol. The use of alcohol as an antifreeze in automobile radiators is well known to everyone. During World War II, about 600,000,000 gallons of ethyl alcohol were produced annually in the United States.

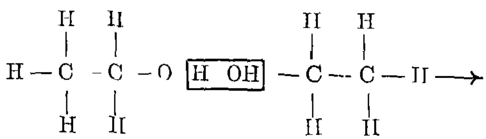
Wood alcohol is the most familiar denaturant of ethyl alcohol. Other denaturants are pyridine, low-boiling petroleum hydrocarbons, and *aldehol*, a product obtained by oxidizing kerosene. Denatured alcohol is sold without the payment of the tax imposed upon untreated ethyl alcohol.

Fusel oil is a mixture of alcohols — chiefly isomers of butyl and amyl alcohols — produced along with ethyl alcohol during fermentation.

6 The Ethers

The alcohols are dehydrated by the action of limited quantities of sulfuric acid at a temperature of about 150° to form substances called *ethers*.

When ethyl alcohol is treated with a relatively small quantity of acid, *diethyl ether* is formed. The reaction which occurs may be represented by the following simplified equation, although intermediate steps which are not shown may occur.



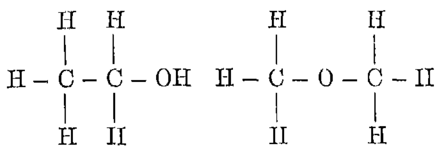
$$H_2O + C_2H_5{-}O{-}C_2H_5$$

(diethyl ether)

Diethyl ether is the substance commonly called *ether*. It boils at 35°, and its vapor is highly inflammable. Its best known use is as an anesthetic for general surgery. It is an excellent solvent for some water-insoluble

substances such as fats, waxes, and gums. It is used as a solvent for the extraction of fats in analytical chemistry, when products are analyzed for fat content. It is also used as a solvent in the manufacture of smokeless powder, collodion, and certain kinds of artificial silk.

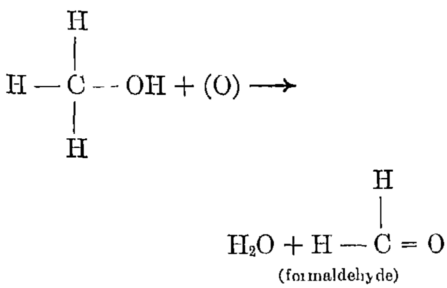
The ethers correspond to the oxides of inorganic chemistry. The formula and nature of an ether varies with the alkyl radicals combined with oxygen. *Dimethyl ether* is $CH_3 - O - CH_3$, *Ethyl methyl ether* is $C_2H_5 - O - CH_3$, and *propyl ethyl ether* is $C_3H_7 - O - C_2H_5$. Dimethyl ether contains the same number of carbon, hydrogen, and oxygen atoms as ethyl alcohol, and the two substances have the same empirical formula, C_2H_6O. One substance is the isomer of the other.



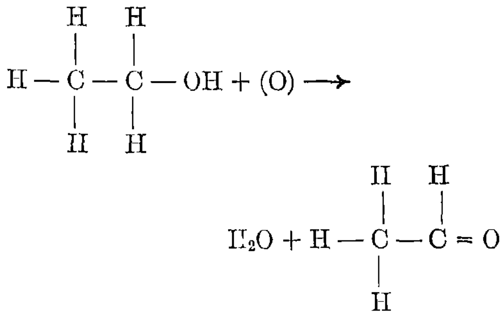
(ethyl alcohol) (dimethyl ether)

7 Aldehydes

When the alcohols undergo combustion, they are oxidized to carbon dioxide and water. But if the oxidation is carried out, at a relatively low temperature, by some moderately active oxidizing agent, a substance called an *aldehyde* is produced, if the alcohol belongs to the class which we call *primary* alcohols. The general formula for an aldehyde is R — CHO, where R represents an atom of hydrogen or, more often, an aklyl radical. The production of the aldehydes corresponding to methyl and ethyl alcohols is shown by the following reactions.



(formaldehyde)

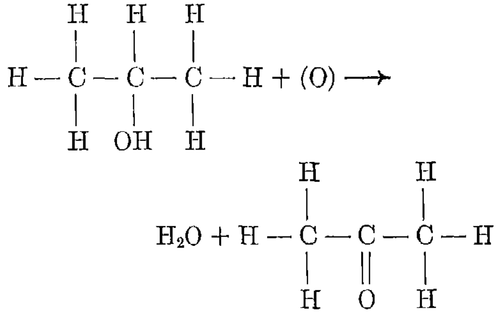


(acetaldehyde)

Formaldehyde is the most important of the aldehydes. It is produced whenever methyl alcohol is moderately oxidized. Its most important commercial use is in the manufacture of certain *plastics*, such as *Bakelite*. It is commonly known and used in the form of a 40 per cent solution, which is called *formalin*. This solution is used as a disinfectant and as a preservative of laboratory and museum specimens of organic material. Its use as a preservative of food is illegal because of its poisonous effects. It is used in disinfecting rooms which have been inhabited by persons with contagious diseases, and is also used as a disinfectant for grains and potatoes, and as a fly poison.

8 Ketones

The ketones are compounds that have the general formula $\frac{R}{R} > C = O$, where R represents an alkyl group; the two alkyl groups may be the same or different. Ketones can be produced by the oxidation of a *secondary* alcohol. Thus, *dimethyl ketone* is produced by the oxidation of secondary or isopropyl alcohol.



This substance is the most important of the ketones and is called *acetone*. It is one of the four important products (charcoal, methyl alcohol, acetic acid, and acetone) of the wood distillation industry (page 292). It may be prepared by heating dry calcium acetate.

$$\begin{matrix} CH_3COO \\ CH_3COO \end{matrix} \Big> Ca \longrightarrow CaCO_3 + CH_3 - \underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C} - CH_3$$

Acetone is also produced by certain fermentation-reactions and by a process in which ethyl alcohol and water react to form acetone, carbon dioxide, and hydrogen. The carbon dioxide and hydrogen produced in this reaction are used to make methyl alcohol.

Acetone is one of the most important organic solvents. As such it is used in the manufacture of varnishes, smokeless powders, paint and varnish removers, and many other materials. Its use as a solvent for acetylene has been mentioned previously (page 570).

9. Acids

Upon further treatment with moderately vigorous oxidizing agents, aldehydes are converted into compounds that have the properties of relatively weak acids. These acids contain the *carboxyl* radical — COOH. The hydrogen atom of the carboxyl group may be liberated as hydrogen ion. The following equations show the oxidation of formaldehyde and acetaldehyde to formic acid and acetic acid, respectively.

$$H - \overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C} = O + (O) \longrightarrow H - \overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C} = O$$

(formaldehyde) (formic acid (HCOOH))

$$H - \underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}} - \overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C} = O + (O) \longrightarrow H - \underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{C}} - \overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{C} = O$$

(acetaldehyde) (acetic acid (CH_3COOH))

These two acids are the first members of a series commonly called the *fatty acids*, because some of them are found, combined with glycerine, in fats.

10. Formic Acid

This fairly strong acid is present in certain kinds of nettles and is responsible in part for the sting of these plants. It was produced, originally, by the distillation of a variety of ants. The sharp irritation and sting resulting from bites of ants and bee stings are the effect of formic acid. The acid is now made by heating carbon monoxide and sodium hydroxide under pressure and treating the product of this reaction with hydrochloric acid. Sodium formate, H — COONa, is first produced; this salt then reacts with HCl to release formic acid, H — COOH.

11. Acetic Acid

This well-known acid is produced from ethylene (page 570), from the products of the distillation of wood, or by the conversion of ethyl alcohol in dilute solution into the acid under the influence of certain bacteria. The pyroligneous distillate (page 292) produced when wood is heated in the absence of air is treated with lime, which converts acetic acid into calcium acetate. After the solution has been evaporated to dryness, this salt is treated with sulfuric acid, and the mixture is distilled. Acetic acid is volatile and, consequently, is easily recovered.

The production of acetic acid from ethyl alcohol involves the reactions that occur when cider is allowed to stand exposed to the air for some time. The sugars of the fruit juice are first fermented to produce ethyl alcohol. The "hard cider" is then placed in a container that has previously contained vinegar, or "mother of vinegar" is added, in order that the proper bacteria may be ob-

tained to complete the oxidation of alcohol to acetic acid The reaction is slow, but it can be accelerated by circulating the solution containing the alcohol through a mixture of beechwood shavings and "mother," which contains the acetic acid-forming bacteria The shavings give a greater amount of surface Cider vinegar contains 4 to 5 per cent of acetic acid and has a brown color "White" or "wine" vinegar is made by the action of bacteria upon colorless alcoholic solutions, or by simply mixing pure acetic acid and water

The anhydrous, pure acid is called *glacial* acetic acid, because of the icelike solid that it forms when cooled to 16 7°

Acetic acid has many uses It is used to prepare calcium acetate, from which acetone is derived, to make lead acetate, which is known as "sugar" of lead, in the manufacture of many dyes and other coal-tar products, such as aspirin, to produce cellulose acetate, which is somewhat similar to cellulose nitrate (page 485), to react with various alcohols in manufacturing compounds valuable as solvents and artificial flavors, in dyeing, and in the printing of silk and wool cloth Cellulose acetate has the advantage over pyroxylin (cellulose nitrate) of noninflammability The product of the reaction of acetic acid with amyl alcohol is amyl acetate, or banana oil, which is a solvent extensively used in the production of pyroxylin lacquers, bronzing liquids, and so forth

12 Other Organic Acids

The formulas and names of other more or less common *monobasic* organic acids are listed below

Propionic	$CH_3 - CH_2 - COOH$
Butyric	$CH_3 - (CH_2)_2 - COOH$
Valeric	$CH_3 - (CH_2)_3 - COOH$
Caproic	$CH_3 - (CH_2)_4 - COOH$
Palmitic	$CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$
Stearic	$CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$

$$\text{Oleic } CH_3 - (CH_2)_7 - \begin{array}{c} H \\ | \\ C \end{array} = \begin{array}{c} H \\ | \\ C \end{array} - (CH_2)_7 - COOH$$

Oleic acid is unsaturated. The other acids in this list correspond to members of the methane series of hydrocarbons

Lactic acid, which is produced when milk sours, has the formula $CH_3CHOH - COOH$ As its formula indicates, this acid is also an alcohol Its presence in sour milk results from the action of certain bacteria upon milk sugar The formation of this acid is responsible for the destruction of the colloidal condition of the casein of milk and its precipitation as curds

Oxalic acid is dibasic, that is, the molecule contains two carboxyl groups, each of which may liberate a hydrogen ion Its formula is

$$\begin{array}{c} COOH \\ | \\ COOH \end{array}$$

A moderately strong acid, it is found, usually as the acid potassium salt, in sorrell, rhubarb, and certain plants that have a sour taste The oxalate ion, $C_2O_4^{=}$, is used in the detection of calcium in analytical chemistry, since calcium oxalate is only very slightly soluble in water The acid itself is used in cleaning and polishing door plates, brass rails, and other metallic articles, in cleaning straw hats, in making ink-removers, in dyeing and printing cotton cloth, and in bleaching straw and leather The acid is poisonous

Citric acid This is a tribasic acid

$$COOH - CH_2 - \begin{array}{c} C(COOH) \\ | \\ OH \end{array} - CH_2 - COOH \; (H_3C_6H_5O_7)$$

It is present in citrus fruits — lemons, grapefruits, oranges, and limes Magnesium citrate is used in medicine, and the acid itself is widely used in the manufacture of beverages

Tartaric acid is a dibasic acid

$$COOH - \begin{array}{c} CH \\ | \\ OH \end{array} - \begin{array}{c} CH \\ | \\ OH \end{array} - COOH \; (H_2C_4H_4O_6)$$

Crude tartar, from which the acid is prepared, collects in the containers in which wine or grape juice is stored Three salts of this acid are important substances These are *cream of tartar*, $KHC_4H_4O_6$ (page 384), *Rochelle salts*, $KNaC_4H_4O_6$, and *potassium antimonyl tartarate* (tartar emetic), $KSbOC_4H_4O_6$ (page 525)

13. Esters

Esters are the products of the reactions of

acids with alcohols These reactions are somewhat like the neutralization of acids by bases, but the alcohols differ from the hydroxide-bases; they are not electrolytes and produce no hydroxyl ions The esters are analogous to inorganic salts, but differ from salts in that they are not electrolytes Because the alcohols are not ionized, the reactions by which esters are formed proceed very slowly at ordinary temperatures Esters may be produced from both organic and inorganic acids

$$HNO_3 + C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{ethyl nitrate}}{C_2H_5NO_3} + H_2O$$

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \longrightarrow \underset{\text{ethyl acetate}}{CH_3COOC_2H_5} + H_2O.$$

Since glycerine is an alcohol, it may also form esters Nitroglycerine (page 485) is the glyceryl ester of nitric acid Similarly, cellulose acetate and cellulose nitrate are esters of cellulose, which acts as an alcohol in their formation, and acetic and nitric acids

Many of the esters have pleasant, flower-like or fruit-like odors They are used in perfumes, as solvents, and as flavors Amyl acetate is "banana oil," and ethyl butyrate possesses the flavor of the pineapple

14. *Fats*

The fats are esters of glycerine and certain monobasic organic acids The most familiar fats are glyceryl esters of palmitic, stearic, and oleic acids (page 587) These esters are called *palmitin*, *stearin*, and *olein*, respectively

Palmitin	$(CH_3(CH_2)_{14}COO)_3C_3H_5$
Stearin	$(CH_3(CH_2)_{16}COO)_3C_3H_5$
Olein	$(CH_3(CH_2)_7CH = CH(CH_2)_7COO)_3C_3H_5$

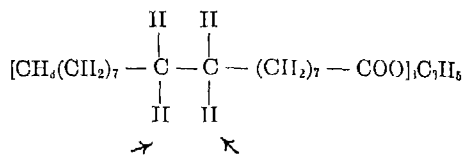
These three esters have widely different melting points, therefore, the hardness of a fat depends upon the relative amounts of the three esters that it contains. The liquid fats, such as olive oil, coconut oil, and cottonseed oil, contain 75 per cent or more of the ester of oleic acid, which is a liquid. Beef tallow, on the other hand, contains about 25 per cent of olein and 75 per cent of palmitin and stearin It is one of the hardest of the natural fats Lard, which is a softer and more readily melted fat, contains 50 to 60 per cent of olein and about 40 per cent of palmitin Butter, in addition to 12 to 14 per cent of water, contains olein and palmitin and about 8 per cent of butyrin, the glyceryl ester of butyric acid $(CH_3(CH_2)_2COOH)$

Rancidity of fats results when the esters are hydrolyzed

$$(CH_3(CH_2)_{14}COO)_3C_3H_5 + 3\ H_2O \longrightarrow \underset{\text{glycerine}}{C_3H_5(OH)_3} + 3\ \underset{\text{palmitic acid}}{CH_3(CH_2)_{14}COOH}$$

The foul odor of rancid butter is caused by the free butyric acid, which is liberated when the fat hydrolyzes

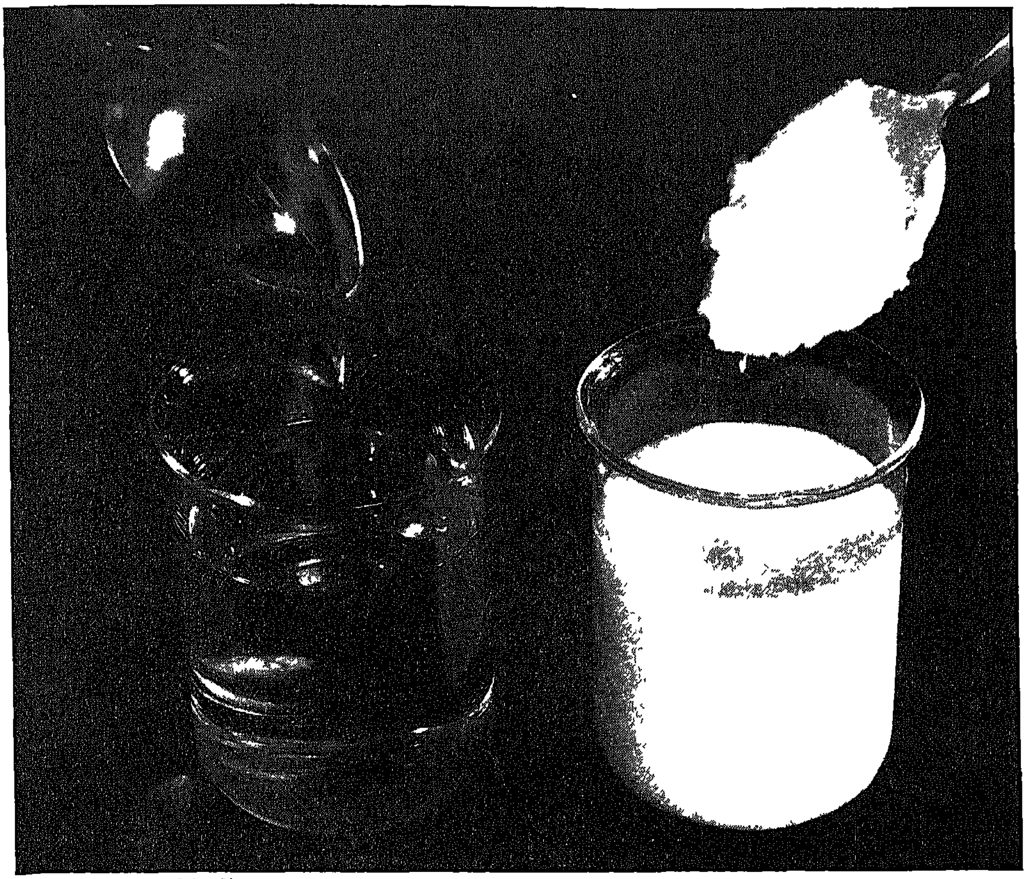
The hydrogenation of a liquid fat (page 114) involves the addition of hydrogen, which combines with the carbon atoms that are linked together by the double bond in the molecule of olein



This reaction converts olein into stearin, which is a solid fat

$$(CH_3(CH_2)_{16}COO)_3C_3H_5.$$

This is the method used in producing solid fats from cottonseed oil, coconut oil, and other vegetable and some animal oils The solid fats thus produced are used in the manufacture of soap, as shortening, and as oleomargarine Some kinds of oleomargarine are produced by mixing stearin from beef fat with oils to give a fat of about the same consistency and melting point as butter The yellow color of butter is obtained by adding a yellow dye, which is usually enclosed with the package of oleomargarine in a small envelope and is mixed by the consumer. High taxes are imposed upon oleomargarines that are colored before they are



Courtesy of Proctor and Gamble

Figure 270 Effect of Hydrogenation

The oil on the left is liquid and runs off the spoon The material on the right has been hardened by hydrogenation and, therefore, is no longer liquid at room temperature

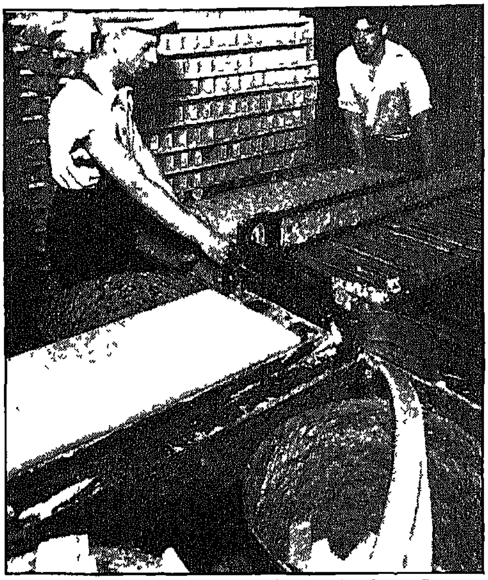
sold The idea appears to be that the customer must know that he is buying a substitute for butter Hydrogenated fats and those prepared by mixing solid and liquid esters to give a product of the correct degree of hardness are as clean and nutritious, when used as foods, as the natural products They should melt, however, at the body's temperature The flavor of butter is sometimes added to the substitutes by churning the fats with milk or buttermilk

15 Soaps and Saponification

Soaps are salts (usually sodium or potassium salts) of certain "fatty acids" Most soaps are made by treating fats with an alkali, such as sodium hydroxide, but some are produced by treating the free fatty acids with alkali The free acid is made by hydrolyzing a fat (page 588) with the aid of dilute sulfuric acid which acts as a catalyst

Fats are esters of glycerine and the fatty acids These esters react with an alkali, such as sodium hydroxide, to form glycerine and a salt of the acid For example, sodium hydroxide reacts with glyceryl palmitate, the ester of glycerine and palmitic acid, to form glycerine and sodium palmitate, a soap

$$3\,(Na^+ + OH^-) + \underset{\text{palmitin}}{[CH_3(CH_2)_{14}COO]_3C_3H_5} \longrightarrow \underset{\text{glycerine}}{C_3H_5(OH)_3} + 3\,\underset{\text{sodium palmitate}}{CH_3(CH_2)_{14}COONa}$$



Courtesy of Philadelphia Quartz Company

Figure 271 Cutting Laundry Soap into Bars

This reaction, and similar reactions between the various glyceryl esters (fats) and sodium or potassium hydroxides, are called *saponification*.

The ordinary "hard" soaps are made by using sodium hydroxide and the harder fats, that is, those containing high proportions of stearin and palmitin The "soft" and liquid soaps are made from potassium hydroxide and liquid fats containing a high percentage of olein

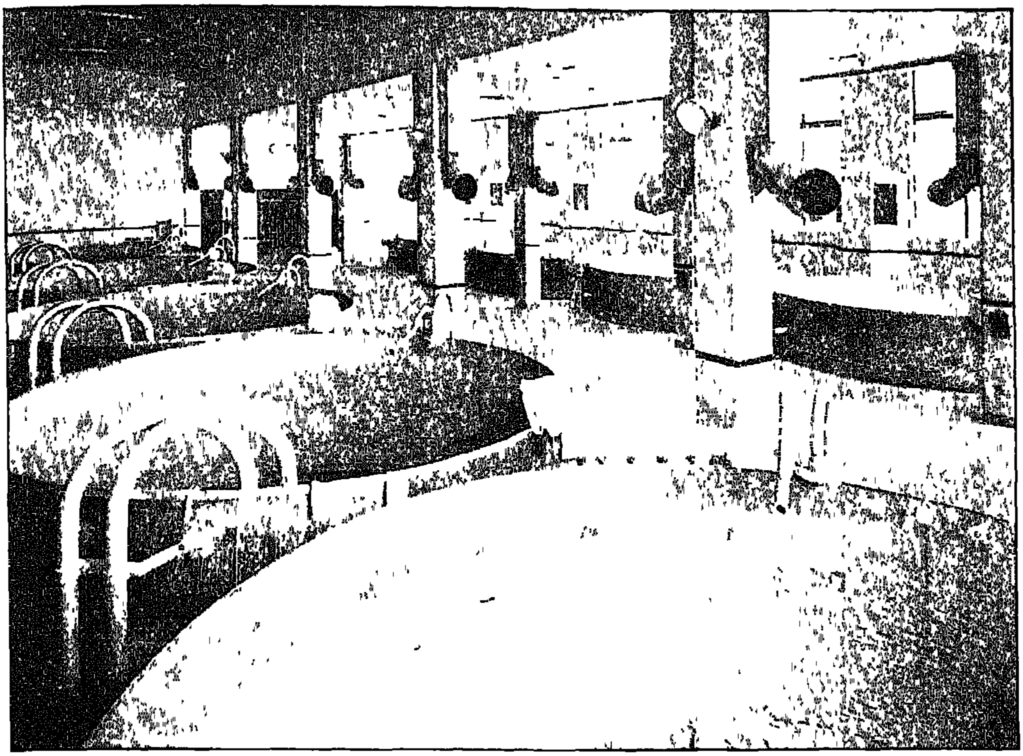
Naturally, the cheaper fats which are not desirable as foods are used in soap-making These are boiled in the "soap kettle" with sodium hydroxide, and the soap is produced in a colloidal state from which it is precipitated or "salted out" by the addition of sodium chloride The soap settles out on the top of the mixture in the kettle It is removed and washed, first, with a salt solution, and then with water It next goes to the "crutcher" where it is mixed with various substances such as coloring materials, perfumes, and fillers The fillers, which may be borax, sodium silicate, sodium carbonate, and rosin, are usually added only to the cheaper grades or to laundry soaps These fillers usually serve some purpose Borax, sodium silicate, and washing soda (sodium carbonate) give alkaline solutions in water and aid in softening water, while rosin increases the lathering qualities of the soap. From the "crutcher," or mixer, the soap is run into molds or "frames" The hardened soap is then cut into cakes Toilet soaps are usually prepared from fats that are liquid or semi-liquid at ordinary temperatures Laundry soaps are made from hard fats Floating soaps contain air bubbles, which are incorporated with the soap in the "crutcher" Transparent soaps are made by adding sugar or glycerine, or they are made by dissolving dry soap in alcohol and evaporating the excess of solvent Upon standing the soaps lose all the alcohol with which they are mixed and become transparent A good toilet soap should be practically pure sodium oleate, stearate, or palmitate and should contain little or no free alkali Different soaps may contain different perfumes and colors, but the value of a soap as a cleansing agent does not depend upon these ingredients Many of the substances added to soaps do serve useful purposes, however Scouring soaps contain large percentages of abrasive materials, such as diatomaceous earth, clay, finely powdered silica, or volcanic ash Soap powders may contain only about 10 to 25 per cent of soap The remainder is frequently sodium phosphate and sodium carbonate

After the removal of the soap from the kettle in which the saponification is carried out, the solution is concentrated by evaporation, and the glycerine is recovered by distillation

16 The Properties and Cleansing Action of Soaps

In using a soap one desires to remove grease and particles of dirt It was formerly thought that the cleansing action of a soap depends upon the free sodium or potassium hydroxide that is liberated by hydrolysis when the soap is added to water, the quantity of alkali produced by the hydrolysis of a soap is now known, however, to be too small to have much effect

The soap itself is responsible for the cleansing action, which depends upon several factors The most important of these is the ability of the soap to act as an emulsifying agent in the formation of an emulsion of oil and grease in water In this way, the grease on skin or cloth is broken up into small drop-



Courtesy of Lever Brothers

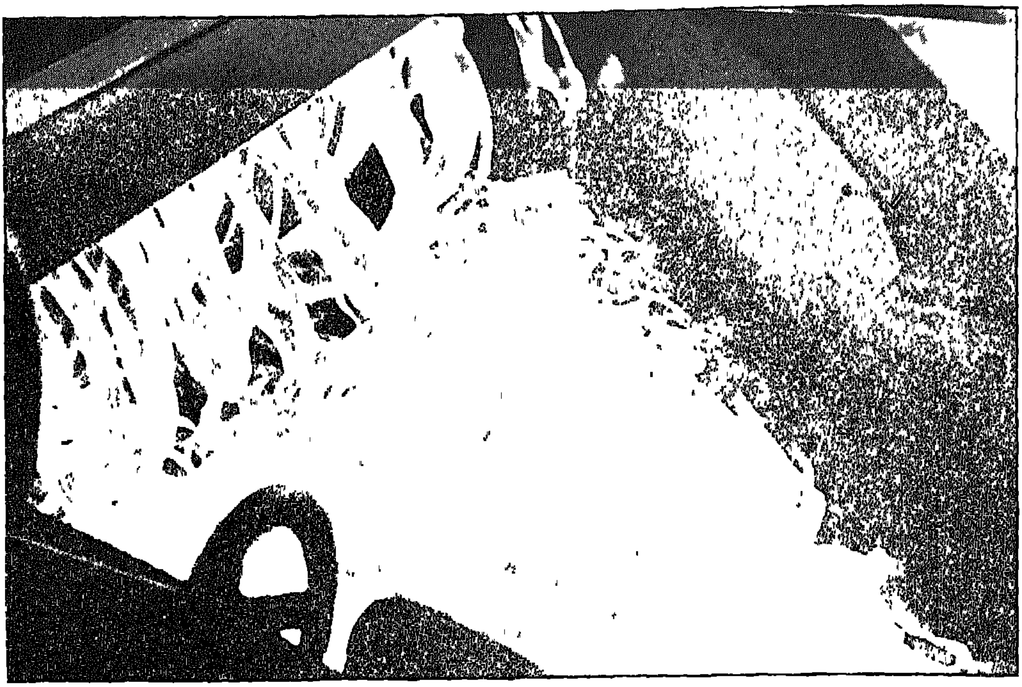
Figure 272 Kettle House
Showing the empty soap kettles where the fats are boiled.

lets, which are prevented from coalescing by the soap that surrounds each droplet and acts as a protective colloid These droplets are then washed away in an excess of water

As an explanation of the action of soap in stabilizing an emulsion of droplets of oil in water, it has been suggested that the soap molecules — consisting as they do of long chains of atoms — dissolve at one end in oil and at the other end in water The end of the molecule consisting of $-COONa$, like other sodium salts, is more soluble in water than in oil, while the other end of the molecule, consisting of a hydrocarbon radical, is more soluble in oil as all hydrocarbons are The soap molecules, therefore, form a boundary between oil and water (Figure 274), and act to bind the two liquids together Since there is usually much water and only a small amount of oil, there must be a very large oil-surface in which the hydrocarbon ends of all the soap molecules can dissolve This extensive surface is produced only when the oil is broken up into many small drops, because the extent of the surface increases as matter is divided into smaller and smaller particles (page 555) These small drops of oil can be dispersed in water for some time without coalescing to form a layer of oil

The cleansing action of soap also depends upon the effect of soap upon the surface tension of water Soap solutions have a lower surface tension than pure water This property causes water containing a soap suspension to spread very readily over surfaces and to penetrate the pores of the skin or the spaces between the threads of cloth The removal of particles of dirt depends, at least in part, upon the ability of the colloidal soap material to adsorb and carry away the dirt

A mixture of soap and water is a colloidal dispersion instead of a true solution If calcium and magnesium ions are present in the water, then salts of palmitic, stearic, and oleic acids are not soluble, and they do not form colloidal dispersions For this reason, the addition of soap to hard water produces a



Courtesy of The Proctor and Gamble Company

Figure 273. Cutting Soap into Ribbons in the Manufacture of Soap Flakes

curdy precipitate of calcium and magnesium soaps, and hence the soap does not form a lather, or "suds" Enough soap must be added to precipitate the calcium and magnesium ions of the hard water as "insoluble" soaps, before the soap can have any cleansing action This results in a waste of soap and is also undesirable in the laundry, because the insoluble soaps are left upon the cloth as gray, dirty deposits Some soaps made for use in hard waters contain a water softener, such as sodium carbonate, which dissolves and reacts to precipitate the magnesium and calcium as insoluble compounds

During recent years, several new organic compounds have been introduced for use as detergents One of these is produced in the following manner. (1) lauric acid, $CH_3(CH_2)_{10}COOH$, is treated with hydrogen and converted into lauryl alcohol, $CH_3(CH_2)_{10}CH_2OH$, (2) lauryl alcohol is then treated with sulfuric acid and converted into lauryl acid sulfate, $CH_3(CH_2)_{10}$-CH_2HSO_4, (3) lauryl acid sulfate is then treated with sodium hydroxide to form sodium lauryl sulfate, $CH_3(CH_2)_{10}CH_2NaSO_4$ This substance and similar salts are sold under the name of *Dreft* Substances of this kind are not soaps from a strictly chemical point of view, but they are excellent detergents The calcium salt of lauryl acid

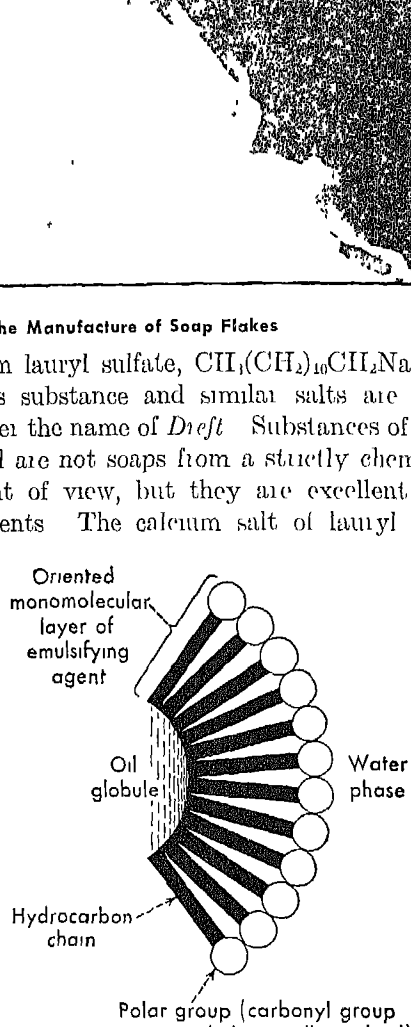


Figure 274 Diagrammatic Illustration of an Emulsifying Agent in an Oil-in-Water Emulsion Showing Soap Molecules Separating Oil and Water

sulfate is as soluble as the sodium salt, hence there is no formation of scum when Dreft is mixed with hard water It lathers equally well in cold and hot water and in soft and hard water

DERIVATIVES OF BENZENE AND OTHER AROMATIC HYDROCARBONS

17. The Ring Structures of Benzene and Related Compounds

The ring structures of benzene and its derivatives, as shown on the next page, are based upon the chemical behavior of these substances, and also upon certain physical properties that we shall not discuss here It has been clearly demonstrated, for example, that all six atoms of hydrogen in the benzene molecule are identical in chemical behavior If they were not, it should be possible to produce different substances by substituting an atom of chlorine for one atom of hydrogen, different compounds would be produced, depending upon which atom of hydrogen was replaced by chlorine There is, however, only one compound corresponding to the formula C_6H_5Cl If the six atoms of carbon were in a chain, as they are in normal hexane, one compound would result if chlorine replaced an atom of hydrogen at an end of the chain, another compound would be produced if chlorine replaced hydrogen attached to the second carbon atom from one of the ends, and still a third compound would result by replacing hydrogen attached to the third carbon atom from the end of the chain

Furthermore, there are *only three dichlorobenzenes*, $C_6H_4Cl_2$ If one chlorine atom replaces an atom of hydrogen in position (1) of the benzene molecule (Figure 275), the second atom of chlorine may replace atoms of hydrogen in positions (2), (3), or (4), if substitutions occur in positions (5) and (6), the same compounds are formed as when replacement occurs in position (2) and (3) Since there are only three dichlorobenzenes, carbon atoms (2) and (6), and atoms (3) and (5) must be identically situated with respect to atom (1), atoms (2) and (6) are next to (1), and (3) and (5) are each separated from (1) by a single atom of carbon This condition could not be true, and we could not explain the formation of *only* three dichlorobenzenes, if the six carbon atoms were joined together as a chain, in such a chain, atoms (2) and (6) could not be located identically with respect to (1).

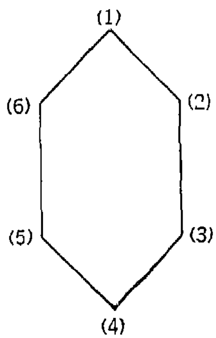


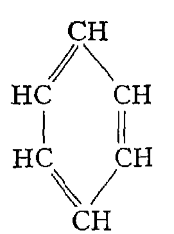
Figure 275 Positions in the Molecule of Benzene

18. *Coal Tar*

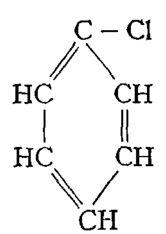
Benzene and toluene are recovered by washing coal gas in oil "scrubbers" (page 575) These hydrocarbons are also produced during the fractional distillation of coal tar, which also yields xylene, naphthalene, anthracene, phenol, cresols, and other substances of lesser importance Each of these direct products of coal, or coal tar, is the starting material for the manufacture of many valuable substances In general, these derivatives are called "coal-tar compounds." Although there are several thousand of these compounds, we can only touch upon some of the most important in this book

19 Some Derivatives of Aromatic Hydrocarbons

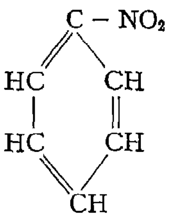
Corresponding to the aldehydes, acids, alcohols, and other products of the methane hydrocarbons, benzene forms similar derivatives Some of these are shown by the following structural formulas



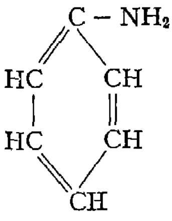
Benzene



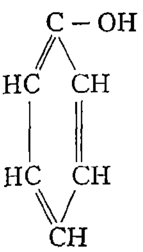
Chlorobenzene



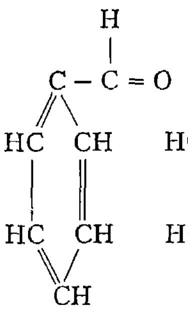
Nitrobenzene



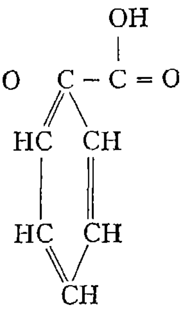
Aminobenzene (aniline)



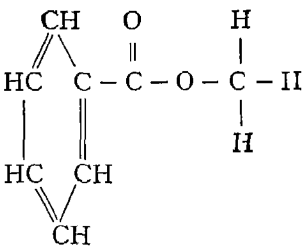
Phenol



Benzaldehyde



Benzoic acid



Methyl benzoate
(an ester)

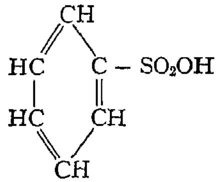
Aniline is the important substance from which many dyes and drugs are produced. It is made by first allowing nitric acid to react with benzene to form *nitrobenzene*. This substance is then reduced by atomic hydrogen to form aniline.

$$C_6H_6 + OHNO_2 \longrightarrow H_2O + C_6H_5NO_2$$
$$C_6H_5NO_2 + 3\,H_2 \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 2\,H_2O$$

Aniline is a colorless liquid, which turns dark red upon standing. An example of its use in producing drugs is illustrated by its reaction with acetic acid to form *acetanilide*.

$$C_6H_5NH_2 + HC_2H_3O_2 \longrightarrow H_2O + C_6H_5NHC_2H_3O$$
acetanilide

Phenol (C_6H_5OH) is obtained directly during the distillation of tar. It is a white, crystalline solid. It is used in making certain synthetic resins (page 585) and picric acid (page 487). If benzene is treated with concentrated sulfuric acid, one of the hydrogen atoms of the benzene molecule is replaced by the $-SO_2OH$ group, forming *benzene sulfonic acid*.



If this substance is fused with sodium hydroxide, the sodium salt of phenol is produced:

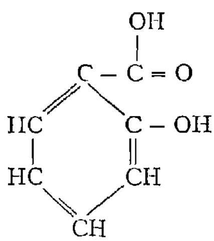
$$C_6H_5SO_2OH + 3\,NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + 2\,H_2O$$

Phenol is then made from the sodium salt by the action of carbon dioxide.

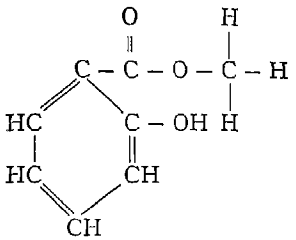
$$2\,C_2H_5ONa + H_2O + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + 2\,C_6H_5OH$$

These reactions constitute an important method of producing phenol from benzene. The formation of the sodium salt of phenol in this process indicates that phenol has the properties of a weak acid. It is analogous to the hydroxides of elements such as nitrogen, phosphorus, chlorine, and arsenic. Because of its acid properties, phenol is familiarly known as *carbolic acid*. It is extremely corrosive in its action upon flesh. In dilute solutions it serves as an excellent antiseptic for destroying certain forms of bacterial life.

Phenol is also used to produce *salicylic acid*.



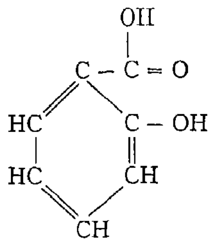
This acid is important because of its use in making *aspirin* and other drugs, also *methyl salicylate* (wintergreen). The latter is the ester of this acid and methyl alcohol.



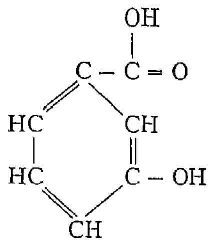
Aspirin is *acetyl salicylic acid* In producing this drug salicylic acid acts as an alcohol, through its hydroxyl radical, and forms an ester with acetic acid

$$C_6H_4OH\ COOH + CH_3COOH \longrightarrow H_2O + C_6H_4\begin{matrix}COOH\\COOCH_3\end{matrix} \text{ (aspirin)}$$

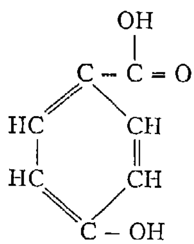
There are two other acids which are isomers of salicylic acid These are called *meta-* and *para-hydroxybenzoic* acids We might call salicylic acid *ortho*-hydroxy-benzoic acid The structures of these three substances are typical of many compounds in which two atoms or radicals are substituted on the benzene ring



ortho



meta

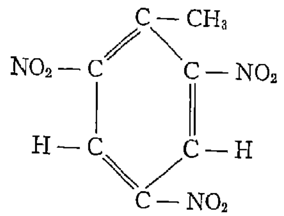


para

If the two substituents are attached to adjacent carbon atoms, the derivative is known as the *ortho* compound If they are separated by one carbon atom, the *meta* isomer is formed If they are directly across the ring from each other, the *para* isomer results The existence of only three such isomers for any two substituents is one of the reasons for assigning the ring structure to the benzene molecule

Toluene is the starting material for trinitrotoluene (page 487), which is made by treating the hydrocarbon with nitric acid

$$C_6H_5CH_3 + 3\ HONO_2 \longrightarrow C_6H_2(NO_2)_3CH_3 + 3\ H_2O$$

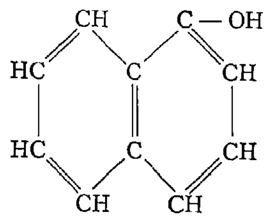


Benzoic acid is made by oxidizing toluene

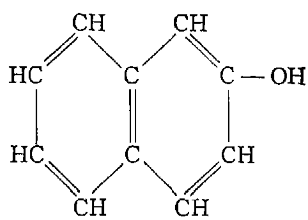
$$2\ C_6H_5CH_3 + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ C_6H_5COOH + 2\ H_2O$$

Sodium benzoate is widely used as a preservative of foods

Naphthalene and *anthracene* are important starting materials in the manufacture of many drugs and dyes The former is used in ordinary "mothballs" The hydroxyl derivatives of naphthalene are called *naphthols* and are used to make certain dyes The structures of *alpha-* and *beta-naphthol* are



alpha-naphthol



beta-naphthol

Review Exercises

1 Name the six classes of the oxygen derivatives of the hydrocarbons What group, or radical, characterizes the compounds of each class?

2 Write the structural formulas of at least four isomers corresponding to the formula $C_5H_{11}OH$

3 Give one example each of a primary and a secondary alcohol What products are formed when these alcohols are mildly (not completely) oxidized?

4 Of what hydrocarbon is glycerine a derivative?

5 Name two ways of producing methyl alcohol Briefly describe each method

6 For what purpose is yeast added in the production of ethyl alcohol from sugar?

7 Write an equation, using structural formulas, to show how diethyl ether is made from ethyl alcohol, how formaldehyde is made from methyl alcohol; and how acetone is made from secondary propyl alcohol

8 Enumerate some of the important uses of methyl alcohol, ethyl alcohol, ether, formaldehyde, and acetone

9 Explain the changes that occur in the production of vinegar from cider

10 To what group of substances does the term *fatty acids* refer?

11 How does the reaction of an alcohol with an acid differ from the reaction of a base with the same acid?

12 Write an equation to show the hydrolysis of an ester

13 Write an equation for each of the following reactions sodium butyrate and dilute sulfuric acid, palmitin and sodium hydroxide, glycerine and nitric acid

14 What is the difference in composition of the liquid and the solid fats?

15 Describe the general nature of the chemical changes occurring in the following cases saponification, hydrogenation of fats, when calcium acetate is heated, when fats become rancid

16 Explain the cleansing action of soaps

17 Write formulas for nitrobenzene, phenol, ortho nitrobenzoic acid, aniline, naphthalene, salicylic acid

18 What is an alkyl group? Give two examples by names and formulas.

19. By means of structural formulas show the relationships of ethyl alcohol, acetaldehyde, acetic acid, and ethyl acetate to one another and to ethane

20 An alcohol was found to contain 60 per cent of carbon and 26 67 per cent of oxygen. Upon oxidation it produced a ketone What is its structural formula?

21 What volume of absolute ethyl alcohol can be produced by the fermentation of one kilogram of glucose, assuming all the glucose is used?

22 What weight of diethyl ether can be produced from 100 liters of absolute ethyl alcohol?

23 What is the percentage of carbon in palmitic acid?

24 A cake of soap weighs 200 g. and contains 10 per cent of water If the soap is sodium palmitate, what weight of sodium hydroxide was required to make it?

25 A sample of vinegar weighed 100 g, and 60 ml of 1 N sodium hydroxide solution was required to neutralize the acetic acid in it What percentage of acetic acid did the vinegar contain?

References for Further Reading

Texts of Organic Chemistry Caldwell, W T, *Organic Chemistry* Boston Houghton Mifflin Company, 1943 Conant, J B, and M Tishler, *Chemistry of Organic Compounds* Rev ed, New York The Macmillan Company, 1939 Porter, C W, *Carbon Compounds* 3d rev ed, Boston Ginn and Company, 1938 Williams, R J, *An Introduction to Organic Chemistry* 3d ed, New York D Van Nostrand Company, 1935

Many chapters in the following books and in other similar books contain a vast store of information presented in an interesting manner on the various subjects of organic chemistry Slosson, E E, *Creative Chemistry* Howe, H E, ed, *Chemistry in Industry* Foster, W, *Romance of Chemistry* Arrhenius, S A, *Chemistry in Modern Life*

Alcohols *Ind and Eng Chem*, **12**, 370 (1920), **32**, 1588 (1940)

Soap *J Chem Ed*, **2**, 1035, 1130 (1925), *Ind and Eng Chem*, **21**, 60 (1929)

Synthetic Methyl Alcohol *Ind and Eng. Chem.* **20**, 285 (1928), *J Chem. Ed*, **2**, 429 (1925), **3**, 385 (1926).

38

CARBOHYDRATES AND PROTEINS: FOOD AND NUTRITION

Every fact that has been discovered about the chemistry of cellulose has led to the founding of an industry

LITTLE

CARBOHYDRATES

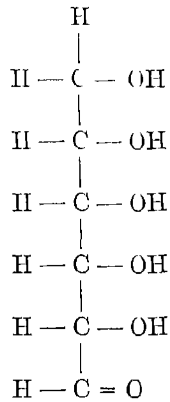
The carbohydrates are compounds of carbon, hydrogen, and oxygen in which the hydrogen and oxygen are usually present in the same proportion as they occur in water, that is, two atoms of hydrogen for every atom of oxygen This does not mean that these two elements exist as water molecules in the molecule of the carbohydrate The oxygen is often present as a part of a hydroxyl, an aldehyde, or a ketone group, and the hydrogen is combined directly with carbon (as in a hydrocarbon) or is a part of a hydroxyl radical The most important carbohydrates are sugars, starch, cellulose, and substances closely related to them

1 Sugars

Sugar is the name applied to a certain group of carbohydrates which are best known because of their sweet taste They may be classified as *monosaccharides*, which have the empirical formula $C_6H_{12}O_6$, and *disaccharides* which have the formula $C_{12}H_{22}O_{11}$ Each group consists of several isomers The most important monosaccharides are glucose and levulose Sucrose, maltose, and lactose are the most important disaccharides

2 Glucose

This sugar is also called *dextrose* or *grape sugar* It has the following structural formula



Glucose, therefore, possesses the structural characteristics of a pentahydric alcohol and also those of an aldehyde

Glucose occurs in the juices of many fruits It can be produced, also, from the disaccharides, from starch, and from wood Thus, the hydrolysis of ordinary cane sugar (sucrose) yields glucose and its isomer, levulose

$$\underset{\text{sucrose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{levulose}}{C_6H_{12}O_6}$$

This reaction is catalyzed by acids and, in the process of digestion, by certain enzymes Maltose gives upon hydrolysis two molecules of glucose, lactose hydrolyzes to form glucose and galactose, which is an isomer of glucose

When corn starch is boiled with water containing hydrochloric acid, a product

called "corn sugar" is obtained The acid acts as a catalyst in the hydrolysis of the starch

$$(C_6H_{10}O_5)_x + xH_2O \longrightarrow x\,\underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6}$$

The above equation shows the hydrolysis of starch to form glucose The actual change in the starch is much more complex than this single equation shows, for "corn sugar" contains the disaccharide, maltose, and dextrin, which is a substance related to starch, in addition to glucose The "corn sugar" is obtained by neutralizing the acid with sodium carbonate and evaporating the solution in which the starch is hydrolyzed The evaporation produces a dry, hard cake, which is then pulverized If the solution is evaporated to a concentrated state "corn syrup" is produced This syrup is used for sweetening in baking pastries, in making candies, as a table syrup, and as a syrup for the sweetening of various soda-fountain products It is also fermented to produce ethyl alcohol

Glucose is now produced from cellulose by heating wood waste (sawdust) with steam under pressure and in the presence of sulfuric acid The reaction is similar to that for starch The glucose thus produced can be converted into ethyl alcohol This process has been used in Germany for some time, and during World War II, a plant based upon the same process was constructed in the United States

3. Sugar in the Body

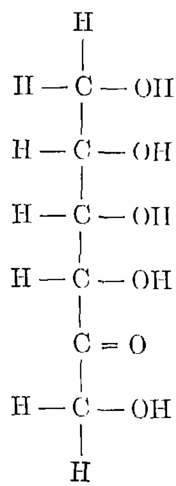
Starch and the disaccharide sugars, such as cane sugar, are converted into glucose, or some of its isomers, during digestion Glucose and its isomers therefore represent the digested form of most of the carbohydrates contained in our foods Glucose passes without further change through the walls of the intestines and into the blood, by which it is carried to the various parts of the body. The blood normally contains about 0 1 per cent of this sugar Since it is available immediately as nourishment without undergoing any of the digestive changes through which other foods must pass in the stomach or intestinal tract, a solution of glucose sometimes is injected directly into the blood of patients seriously in need of immediate nourishment and unable to take ordinary food

In cases of the disease known as diabetes mellitus, or simply diabetes, the body becomes unable to assimilate glucose, and this sugar must then be eliminated from the blood through the kidneys The presence of glucose in the urine is, therefore, one of the prominent symptoms of this disease

The detection of glucose is based, usually, upon the reduction of copper from its valence of 2 to cuprous oxide in an alkaline solution The most familiar reagent for this purpose is Fehling's solution, which is made by dissolving cupric sulfate in one solution and sodium hydroxide and Rochelle salt (page 587) in another The two solutions are mixed just before the test is made When a few drops of a solution containing glucose is added, and the mixture is heated, red or yellowish-red cuprous oxide is precipitated Glucose is called, therefore, a reducing sugar Certain other sugars also reduce Fehling's solution

4 Levulose

This sugar is also called *fructose* and fruit sugar It is a white solid and is several times sweeter than cane sugar It occurs with glucose in honey and in many fruits The structural formula of levulose is given below.



This sugar contains the ketone group, $-C=O$, while glucose, its isomer, contains the aldehyde group $-CHO$

Levulose can be produced by the hydrolysis of *inulin* $(C_6H_{10}O_5)_x$, which is a substance closely related to ordinary starch Inulin is present in various tubers, such as dahlia bulbs, and in the Jerusalem artichoke Considerable research has been carried out to find the most effective methods of preparing and refining the levulose made from the inulin of this artichoke Levulose, if it could be prepared on a large scale, would be of considerable value and importance, because of its extremely sweet taste and also because it can be used by diabetic patients without aggravating their pathological condition

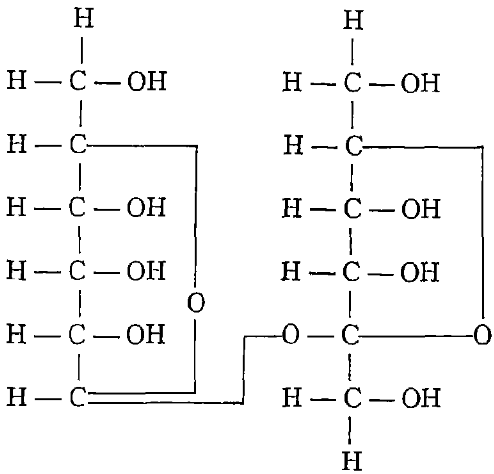
5. Sucrose $(C_{12}H_{22}O_{11})$

Sucrose is the most familiar sugar Cane, sorghum, sugar beets, the sugar maple, and some fruits (pineapples and strawberries) contain sucrose Cane and sugar beets furnish most of the world's supply The former contains about 15 per cent and the latter about 17 per cent of sucrose

The juice extracted from cane is evaporated in closed vessels under reduced pressure to prevent the decomposition and charring of the sugar The crude sugar produced in the mills located near the sugar plantations is brown in color and contains many impurities When this brown sugar reaches the refinery, it is dissolved in water, and the syrup is then filtered through beds of bone charcoal, which removes the coloring matter Carbon dioxide is also passed into the solution to remove calcium salts The colorless syrup is then evaporated in "vacuum pans" until crystals begin to form The concentrated syrup is stirred as it cools, in order that small crystals (granulated sugar) may be obtained The crystals are dried by whirling in centrifugal machines If the sugar is allowed to crystallize slowly and quietly, large monoclinic crystals, known as rock candy, are produced The concentrated solution remaining after the crystals are removed contains several sugars and is used as ordinary *molasses* Cube sugar is made by moistening small sugar crystals and pressing them into small cubes Contrary to a somewhat general opinion, cane and beet sugars are identical, if they are carefully purified Sucrose is, likewise, the sugar in maple syrup and maple sugar, which owe their characteristic flavor to other substances

Sucrose melts at about 185° If the liquid is heated to about 215°–220°, partial decomposition occurs, and the sugar turns brown The product is *caramel*, which is used in making candies and as a coloring material for many foods and beverages

Sucrose is thought to be made up of a molecule of glucose united with a molecule of levulose, a molecule of water is lost in the union



One reason for believing that this is the structural formula of sucrose is based upon the formation of one molecule each of glucose and levulose from one molecule of sucrose, when the latter hydrolyzes in the presence of a dilute aqueous solution of an acid

$$\text{Sucrose} + \text{Water} \longrightarrow \text{Glucose} + \text{Levulose}$$

The mixture of glucose and levulose produced by hydrolysis is called *invert sugar* The properties of invert sugar are consider-

ably different from those of sucrose. The former does not crystallize and for this reason has certain advantages in baking pastries, and in making candies, concentrated syrups, and other food products in which crystallization is undesirable. Sucrose does not reduce Fehling's solution, while invert sugar reduces it readily. Honey is largely invert sugar. The bee gathers sucrose from flowers but this sugar is inverted, before it is deposited in the comb, by the action of formic acid in the bee's body or by the action of enzymes. Invert sugar is also present in the molasses remaining after the sucrose has been recovered in the sugar refinery. Invert sugar is not so sweet as sucrose. It is also used as a moistening agent for tobacco and other products to prevent them from drying out upon standing.

When cane sugar is dissolved in water and yeast is added, an enzyme produced by the yeast cells, called *invertase*, first causes the sucrose to be converted into glucose and levulose. A second enzyme called *zymase* then acts upon the simpler sugars to form ethyl alcohol and carbon dioxide (page 583). Enzymes in the body convert sucrose into glucose and levulose during digestion.

6. Maltose ($C_{12}H_{22}O_{11}$)

Maltose is produced by the action of an enzyme called *diastase* upon starch. When barley and other grains germinate and start to grow, the starch that they contain is converted into maltose by the action of this enzyme. If the germinated grain is heated and dried, a product containing diastase and known as *malt* is produced. Malt causes starch to be hydrolyzed, thus producing a mixture of maltose and dextrin. The latter is a close relative of starch.

$$(C_6H_{10}O_5)_x + H_2O \longrightarrow \underset{\text{maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \text{dextrin}$$

The product is called *dextrimaltose*, and is used as a food for infants, in candies, and in making malted milk drinks. If yeast is added to the solution containing maltose, enzymes convert the maltose into glucose and the glucose into ethyl alcohol. This is the method of producing "malt liquors," such as beer.

Maltose is converted into glucose by the action of the enzyme *maltase* during digestion. The *ptyalin* in saliva starts the conversion of starch into maltose, and the production of glucose is later completed in the intestines. Maltose is a very nutritious food, since one molecule produces two molecules of glucose upon hydrolysis.

7. Lactose ($C_{12}H_{22}O_{11}$)

The only source of natural lactose is milk. Cow's milk contains about 5 per cent and human milk about 7.5 per cent of this sugar. It is commonly called milk sugar. Lactose is not so sweet as sucrose and it is less soluble in water. The slight solubility of milk sugar is responsible for the granular texture of some ice creams, because the sugar may crystallize at the low temperature at which the ice cream is prepared. The addition of gelatin furnishes a protective colloid (page 553) and prevents this condition.

When milk sours, lactose is converted into lactic acid.

$$\underset{\text{lactose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{lactic acid}}{4\ CH_3CHOHCOOH}$$

This is a type of acid fermentation. It is produced by the action of a certain kind of bacteria that is always present in the air. The pasteurization of milk kills the bacteria already present; in this process of sterilization the milk is heated at a temperature of about 65° for forty to sixty minutes. Pasteurized milk must of course be kept out of contact with the air, if it is to be preserved. The object of pasteurization, however, is not to keep milk from souring but to kill typhoid bacilli and other bacteria of a harmful character that may have been present originally in the milk.

The hydrolysis of lactose yields equal numbers of molecules of glucose and galactose, an isomer of glucose. This change also

occurs under the influence of enzymes during digestion Lactose does not ferment when yeast is added, but when milk has started to sour, the acid catalyzes the hydrolysis of lactose, and this reaction results in the formation of glucose, which does ferment when yeast is added This principle is the basis of the production of certain fermented milk liquors, such as *koumiss*

8 Starch and Dextrin

These substances as well as glycogen and cellulose, both of which are discussed below, are polysaccharides (page 597) The proportions of carbon, hydrogen, and oxygen in them are represented by the simple formula $C_6H_{10}O_5$, but their actual molecular weights and, therefore, their real formulas are unknown; hence, the formula of each of them is written as $(C_6H_{10}O_5)_x$, where x is a large number whose exact value is not known

The chief source of starch in the United States is corn, in Europe it is the potato Plants store it away in grains, tubers, and fruits as a food supply for the young plant until it has developed a leaf system of its own and can manufacture its own food Unripened fruits contain a large percentage of starch, which is partially converted into sugar as the fruit ripens The starch from all these sources is the same substance, but the starch granules from different grains and other sources may be distinguished by their sizes, shapes, and other characteristics

During digestion, starch is converted into maltose This change is begun by the action of the enzyme *ptyalin* of the saliva and is later completed by the action of *amylopsin* in the intestines Maltose is eventually converted by *maltase* into glucose, which passes through the intestinal walls into the blood

Cooking causes the starch granules to burst The starch of cooked foods is therefore more directly attacked by the digestive fluids than is uncooked starch When dry starch is heated, it undergoes a partial decomposition and dextrin is formed. This change occurs to some extent on the surface of toasted bread Dextrin has the same simple empirical formula as starch $(C_6H_{10}O_5)_x$, the difference is in the value of x, which is smaller for dextrin than it is for starch There are really several kinds of dextrin, which vary in the complexity of their molecular structure Dextrin has a sweet taste It is used chiefly as an adhesive on stamps, envelope flaps, and the like Dextrin, along with maltose and glucose, is also produced when starch is boiled with water containing a little hydrochloric acid (page 598)

Starch does not dissolve in cold water A suspension is made by boiling starch in water, and the so-called *soluble* starch is made by the action of a cold dilute solution of hydrochloric acid upon starch When starch is treated with iodine a blue color is produced (page 342) This change is used as a simple test for both iodine and starch The test should be made upon cold materials, as the blue color of the treated starch disappears upon heating

The exact formula and the molecular weight of starch are unknown It is probable, however, that the molecule contains hydroxyl groups, since starch can be nitrated by treating with a mixture of nitric and sulfuric acids "Nitro-starch" has been used to a limited extent as an explosive

The use of starch in the laundry is familiar to everyone, and its use in producing corn sugar and corn syrup has already been mentioned (page 598) Starch is also used in large quantities to produce ethyl alcohol, by conversion into glucose and maltose with the subsequent action of yeast, or by the action of malt and yeast (page 584)

9. Glycogen $(C_6H_{10}O_5)_x$

Corresponding to the starch of plants, animals produce glycogen as a storage food This substance is very much like ordinary starch It is found in the liver and in the muscles In the latter its conversion into lactic acid accompanies the use of the muscle in physical exercise (page 80) Like starch, glycogen is hydrolyzed to form

glucose. It is converted by the enzymes of the body into maltose and then into glucose.

10. Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_x$

Cellulose has the same empirical formula as starch. Its structural formula and molecular weight are unknown. It forms the woody portions of all plant structures and is the principal substance in the wall of every plant cell. The chief sources of industrial cellulose are cotton and wood.

It is thought that the molecules of cellulose are built up in the plant by the polymerization of $C_6H_{10}O_5$ groups, which combine with one another to form a long chain. The $C_6H_{10}O_5$ group may be produced by the loss of a molecule of water from a molecule of glucose.

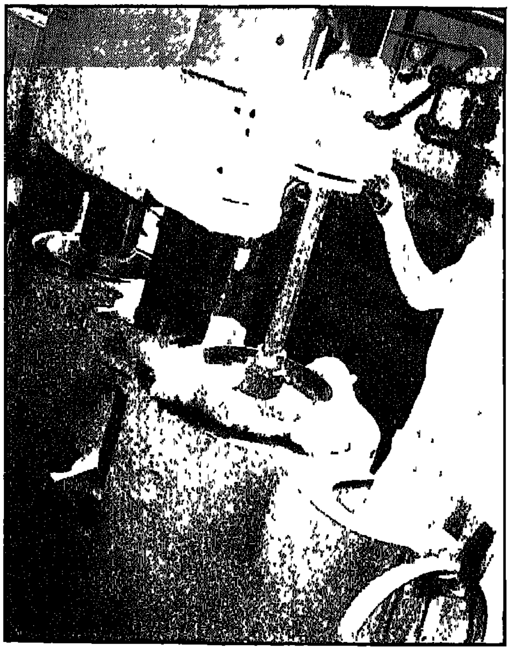
Cellulose can be converted into glucose by the action of hot dilute sulfuric acid. Using a single $C_6H_{10}O_5$ group, the equation for this reaction may be written as

$$C_6H_{10}O_5 + H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6$$

The reaction must be carried out at high temperatures and under pressure. Similar changes do not occur in digestion, and the cellulose contained in food is unused. Some of the smaller forms of animal life appear to be able to digest it. The decay of wood is probably hastened by the action of the enzymes produced by certain organisms. The enzymes produce a partial hydrolysis of the cellulose.

The molecule of cellulose contains hydroxyl radicals and reacts, therefore, with nitric acid, and other acids, to form esters (page 588). The moderate action of a mixture of nitric and sulfuric acid produces *cellulose nitrate*, which contains from 10 to 12 per cent of nitrogen. This is the product known as pyroxylin (page 485). More nearly complete nitration yields an ester which contains up to 13.5 per cent of nitrogen. This product is called gun cotton (page 485). The two substances may be distinguished and separated by taking advantage of the solubility of pyroxylin in a mixture of ether and alcohol, in which gun cotton is insoluble.

Gun cotton is used chiefly in producing explosives, such as smokeless powders, cordite, and gelatin dynamites. Pyroxylin is used in the manufacture of photographic film, lacquers, artificial leather, celluloid or pyralin, and collodion. When used as a base for modern lacquers, cellulose nitrate is dissolved in a volatile solvent such as amyl acetate. Artificial leathers are made by impregnating canvas cloth with solutions of cellulose nitrate. This fabric is used as coverings for automobile seats, for the upholstering of furniture, and in making book bindings, luggage, window shades, screens, and the like. Collodion is prepared by dissolving cellulose nitrate in a mixture of alcohol and ether. Celluloid is prepared by making a plastic mass of cellulose nitrate, camphor, and alcohol. The mass is pressed into blocks by means of hydraulic presses which are operated at moderately high temperatures.



Courtesy of du Pont Company

Figure 276. Processing Nitrocellulose in the Manufacture of Pyralin

The material is forced through a fine screen sieve by hydraulic pressure to take out foreign matter.

Upon cooling the material becomes hard and is then cut up into sheets of the desired thickness Different colors, mottled effects, and imitations of ivory, horn, mother of pearl, and other materials are secured by adding the proper coloring materials

11. Other Reactions and Products of Cellulose

Vulcanized fiber is prepared by treating sheets of pure unsized paper with a hot solution of zinc chloride. The sheets are rolled up on large heated cylinders and pressed together to make a product of the desired thickness The zinc chloride must be removed by washing When dried, the vulcanized fiber is very hard, and can be sawed, turned, and threaded It is used to make trunks, gears, washers, valves, handles, waste-paper baskets, buckets, etc

The *lamp filaments* used in the old type of electric lamps were prepared by making a viscous liquid mixture of cellulose (cotton) in a solution of zinc chloride This mixture was forced through very small openings into a precipitating bath, and the filaments were washed and carbonized by heat in the absence of air Filaments of very finely drawn tungsten are now used in place of carbon

Oxalic acid can be made by heating wood chips or sawdust with sodium hydroxide After heating, the mixture is treated with water, filtered, and the filtrate is evaporated The residue consists of crystals of sodium oxalate, which is converted into oxalic acid by treatment with sulfuric acid

12 Mercerization

Cotton cloth is made stronger and more durable by a process called mercerization, which involves treating the cloth with a solution of sodium hydroxide Natural cotton fibers are twisted, flat, and shriveled During the treatment with sodium hydroxide, the cellulose is partially hydrated and the threads are filled out, becoming straight and round Mercerized cotton has a smoother, softer texture than cloth made from untreated cotton

13 Paper

The average citizen of the United States uses about 250 pounds of paper per year, and about 9,000,000 tons of wood pulp are used annually in the paper industry The paper for newsprinting and the cheaper grades for other purposes are made from wood, but cotton rags, straw, and similar materials are also used

To prepare wood for paper-making, it must be chipped and then treated chemically to dissolve the *lignin*, which binds together the fibers of cellulose in the natural wood Young plants and the growing tips of older plants are more tender and more easily chewed, for example, than older twigs and branches This is because the woody part of the plant is at first almost pure cellulose, but later develops into ligno-cellulose, which in paper-making must be reconverted into pure cellulose by chemical treatment Calcium bisulfite is usually employed for this purpose The chips are cooked in a solution of this substance until the lignin is dissolved and the fibers are thoroughly separated The pulp is then washed with water and bleached with chlorine water or a solution of calcium hypochlorite

This bleached material is poured upon one end of a moving screen, made of wire cloth, which acts as a filter and allows the water to drain through it, leaving the cellulose fibers enmeshed in the form of a wet, thick sheet of raw paper At the other end of the screen, this sheet passes between two large cylinders It then passes between other sets of cylinders which remove the water by pressure The paper is finally dried by passing between cylinders which are heated by steam on the inside Many substances, such as clay, rosin, dextrin, glue, aluminum silicate, barium sulfate, alum, and pigments or dyes are added to the pulp in producing paper of special properties The materials added depend upon the desired color, texture, weight, and degree of opacity Rosin, for example, makes the paper resistant to ink, and prevents spreading Starch, glue, dextrin, and similar materials are used as "sizing" to fill up the spaces between the cellulose fibers and to give a smooth finish

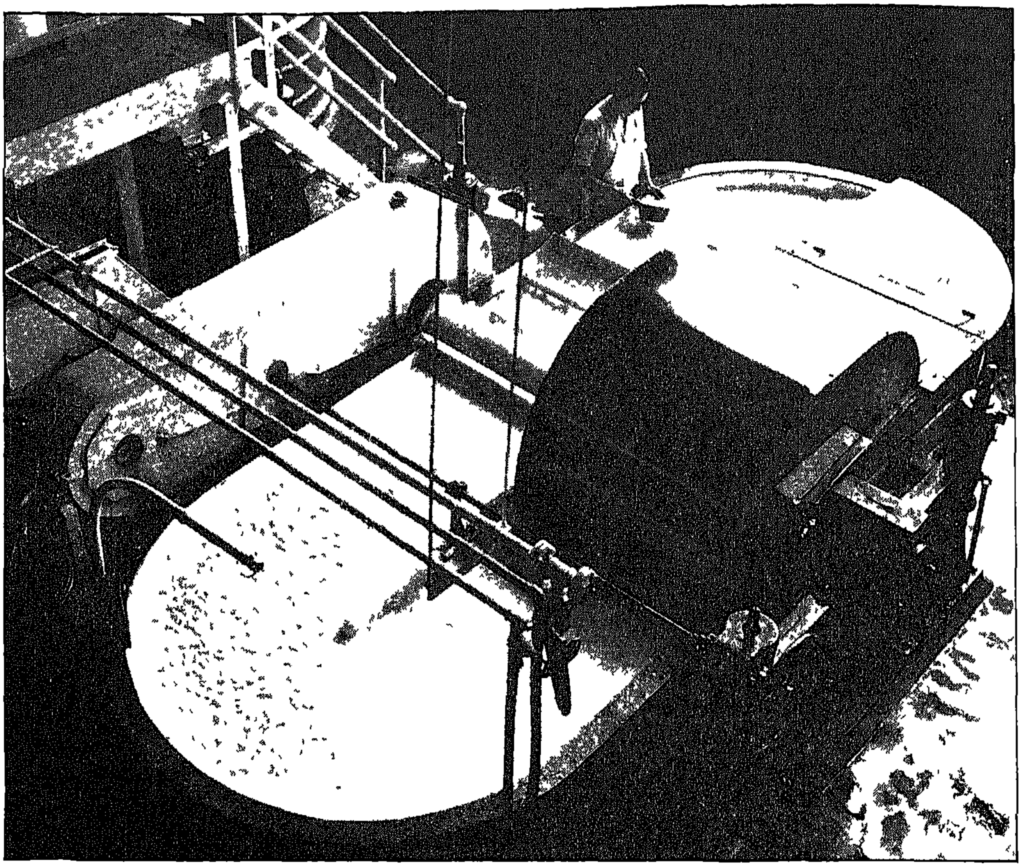


Figure 277 A Beater in Which Cellulose is Prepared for Use in Manufacturing Paper at Kodak Park

PROTEINS

14 The Chemical Nature of Proteins

In addition to fats and carbohydrates, the food of man must contain certain complex compounds of nitrogen called proteins These substances are abundant in many plant products and are especially abundant in the bodies of animals and in animal products, such as meat, eggs, and milk Proteins constitute the essential part of every cell associated with living things The *casein* of milk, the *hemoglobin* of blood, the *albumen* of eggs, and the *gluten* of flour are familiar examples of proteins

In addition to nitrogen all proteins contain carbon, hydrogen, and oxygen Many of them also contain sulfur and phosphorus, in some, other elements, such as iron, are present The exact chemical character of these substances has not been determined It is known, however, that their molecular constitution must be very complex and that their molecular weights are very large Upon decomposition they yield *amino acids*, and this fact is responsible for the opinion that the combination of such acids with one another brings about the building up of proteins in plants and animals, or at least that the final product is a substance which may be regarded as such a compound The amino acids contain the $-NH_2$ (amino) radical Thus, one of the simplest amino acids is *glycine*, or *aminoacetic acid*, in which the $-NH_2$ group replaces a hydrogen atom of the methyl radical

$$CH_2NH_2COOH$$

The amino radical is derived from the molecule of ammonia by replacement of a hydrogen atom $H - NH_2$ The acid, therefore, possesses the

basic properties of ammonia and also the acid properties which accompany the presence of the carboxyl group with its ionizable hydrogen atom. The amino acid is consequently an amphoteric substance. For this reason two amino acids might combine:

$$\begin{array}{l} CH_2 - NH_2 - CO\boxed{OH} \\ \qquad\quad CH_2 - \boxed{H}\ NH - COOH \end{array}$$

This combination might be continued, of course, until it included a very large number of amino acid molecules. It is thought that this mechanism should result in the formation of substances which are proteins or like proteins in composition and character. Actual proteins are undoubtedly more complex, however, than the products which would result from the reaction shown above. We know that the hydrolysis of a single protein yields several different amino acids. At least twenty of these acids have been identified as products of the decomposition of proteins.

15 Digestion of Proteins

During digestion, proteins are acted upon by the enzyme *pepsin* and the digestive fluids of the stomach and are changed into *peptones* and *proteoses*. In the small intestine other enzymes help to hydrolyze the peptones and proteoses, converting them into amino acids. One of the enzymes of the intestines is *trypsin*. The amino acids pass through the intestinal walls into the blood, by which they are carried to all parts of the body for use in building up the complex proteins found in the bodies of all animals. The oxidation of proteins in worn-out tissues or of serum albumin in the cells produces urea, $CO(NH_2)_2$, uric acid, and other nitrogenous compounds that are eliminated from the body in urine.

16 Kinds of Proteins

The proteins are divided into several classes depending upon their composition, solubility, or general chemical properties. The *phosphoproteins*, of which the *casein* of milk is an example, contain phosphorus. The *albuminoids* are very slightly soluble proteins; *collogen*, a protein found in the bones and in the cartilage attached to them, belongs to this group. *Gelatin* and *animal glue* are produced from collogen by hydrolysis. The *albumins* are soluble in water; members of this group are present in blood serum and in milk. The *globulins* are proteins that are not soluble in water but are soluble in salt solution or in solutions of alkalies. The *keratins* are proteins that occur in wool, hair, feathers, finger nails, hoofs, and similar animal materials. *Fibrinogen* is another blood protein; when blood clots, it is changed into *fibrin*. This change, and therefore clotting, can occur only outside the circulatory system of veins, arteries, and so on. *Hemoglobin* is the protein of the red blood corpuscles.

FOOD

A diet consisting of pure fats, carbohydrates, and proteins will not maintain health or even life for very long. Certain other substances are required. Strictly speaking, water and oxygen are foods, if by foods we mean the substances that the body requires, from external sources, to maintain life, activity, and growth. Minerals are also necessary to supply, among other things, the calcium and phosphorus from which the calcium phosphate of the bones is made, and salts, to supply chloride ion for the hydrochloric acid of the gastric fluid. All of these substances, however, do not make a satisfactory diet, unless they contain small amounts of substances called *vitamins*, which are necessary for health.

17 Vitamins

Vitamins are usually present in sufficient quantities in the diet of persons eating the ordinary kinds of food: vegetables, meat, milk, eggs, bread, cereals, and fruits. For infants who are fed prepared foods, and for adults whose diet, for one reason or another, is deficient especially in vegetables, milk, and fruits, they must sometimes be supplied.

Because of the extremely small amounts of the vitamins in foods, their recovery by extraction from such materials is not easy. Although we have learned a great deal about them in recent years, there is still much to

learn, and at the present time it is impossible to say just how many exist. Each of the known vitamins is represented by a letter, but as more and more of them are synthesized and their chemical compositions and structures are made known, their chemical names are coming more into use. Each of the vitamins is present in many plant and animal products.

Vitamin A promotes the normal growth and development of the body. The lack of this vitamin in the diet causes a disease of the eye and eventually death. It is also active in preventing infections. It is said that this vitamin has been prepared in the pure state from the coloring material of carrots. It is present in milk, butter, spinach, lettuce, and green vegetables of all kinds. It is often supplied in the form of cod-liver oil to supplement the diet of children or others who appear to suffer from a deficiency. This vitamin is sometimes referred to as a *fat soluble* vitamin, because it can be removed from the materials in which it occurs by means of solvents that dissolve it along with fats. It has been produced in pure form from certain fish oils and from the compound called *carotene*, which is found in carrots. During digestion carotene is converted into vitamin A.

The *Vitamin B Complex* consists of several different substances. *Vitamin B_1* is *thiamin hydrochloride*, which is regarded as essential for the prevention of the disease known as *beriberi* and of certain disorders of the nervous system. It is abundant in all whole cereals, in many vegetables, and in yeast. It is also produced synthetically. *Vitamin B_2* aids in the metabolism of carbohydrates and in the prevention of infections by bacteria. It also promotes the normal, healthful condition of the skin. It is abundant in milk, vegetables, and eggs. The synthetic form of this vitamin is known as *riboflavin*. *Nicotinic acid* is also a member of the *B* complex.

Vitamin C prevents the disease known as scurvy. It is abundant in oranges, lemons, tomatoes, and certain green vegetables, such as cabbage, lettuce, and spinach. This vitamin has been produced by synthesis and is known as *ascorbic acid*.

Vitamin D has been extracted and purified. It is the vitamin which is so essential to the normal development of the bones of children, and it prevents the disease known as rickets. It is abundant in oranges, milk, and cod-liver oil. Exposure to ultraviolet light converts the substance *ergosterol* into vitamin D. Since ergosterol is present in the skin, the ultraviolet rays of the sun are beneficial in increasing the quantity of this vitamin which is available for the body's use. Certain food products containing ergosterol are sometimes irradiated before use to increase their content of vitamin D. There are several forms of this vitamin.

Vitamin E prevents sterility of man and animals and aids in the development of the young before the time of birth. It is present in meat, lettuce, and oils of vegetable origin. The synthetic vitamin is known as *alpha tocopherol*.

Vitamin K, contained in green vegetables, egg yolk, and tomatoes, aids in preventing hemorrhage. It has been produced synthetically.

18 The Functions of Food

The mineral constituents of food are required for the formation of the solid portions of the body's structure, as the bones and teeth. The vitamins are necessary to health and to the normal growth and functioning of many parts of the body. Fats and carbohydrates are oxidized and serve as a source of heat for the maintenance of the body's temperature and also as providers of muscular energy. If these substances are not present in sufficient quantities in the food which we eat, materials stored in the body, including fats and glycogen, are called upon as reserves to fill the need. Proteins may also be oxidized and to some extent will replace fats and carbohydrates in supplying energy. But the chief function of protein is to supply the material required for growth and for the replacement of worn-out tissues.

The *calorific value* of food is of considerable importance, since this is a measure of the energy which is released when the food is oxidized in the body. The calorific value of food has the same meaning as the calorific value of a fuel, namely, the heat evolved when one gram of the substance is burned. The production of heat in the body is due mainly to the oxidation of carbon and hy-

drogen to carbon dioxide and water. The average energy requirement is between 2,000,000 and 3,000,000 calories per day. A very active person engaged in manual labor requires more than 4,000,000 calories daily. The average diet should contain about 65 to 75 grams of proteins per day.

The composition and calorific value of some of the common food-stuffs are given in Table 34.

TABLE 34

Composition and Calorific Value of Food Materials *

(Values are given in approximate per cent or as approximate number of calories per pound)

Food	Water	Fat	Carbohydrates	Protein	Calories per pound **
Eggs	74	10		13.5	675
Cereals (Oatmeal, rice, etc.)	75	0.5	16	3	400
Cheese	30	35	0.4	29	2,000
Potatoes	75	0.5	20	2.5	450
Beef	60	20		18	1,200
Ham	50	20		23	1,250
Bread (white)	35	1.5	52	9	1,200
Milk	83	4	5	3.5	300
Butter	14	85		1	3,500
Peas	75	3	15	7	500
Lettuce	95	0.2	3	1	90
Bananas	75	0.5	20	1.5	450
Fish	70	8		20	800

* Since the composition and the calorific value of any kind of food material varies with the individual sample, the values given above must be considered as representative of the relative amounts of the four classes of food materials to be found in some of the common kinds of foods. They are not the results of any one analysis.

** The unit of heat used in this table is the large calorie (1 Cal = 1000 calories).

Review Exercises

1. How do glucose and levulose differ as regards the structure of their molecules?
2. Describe two methods that can be used to produce glucose (in an impure state) from starch.
3. What happens to starch and sugars during the digestive process?
4. What are the sources, or methods of producing, sucrose, maltose, and lactose?
5. Explain the chemical nature of each of the following: corn sugar, invert sugar, dextrose, dextrin, and dextrimaltose.
6. What is malt? How does it affect starch?
7. Explain: Pyroxylin, glycogen, mercerized cotton, lignin, pepsin, casein, peptone, amino acid, and calorific value of food.
8. Criticize the following diet: eggs, fish, cheese, lettuce, and bananas.
9. In what respects is milk a better diet, in itself, than potatoes or beef?
10. What weight of each of the following substances will produce 2500 Calories (1 Cal = 1000 calories): milk, white bread, butter, lettuce, potatoes?
11. What evidence indicates that starch and cellulose contain hydroxyl groups?
12. Carbohydrates and fats are both composed of carbon, hydrogen, and oxygen. What are some of the differences in their structures or atomic groups?
13. Give the names of two monosaccharides, three disaccharides, and three polysaccharides.

References for Further Reading

(See also the references for Chapter 37.)

Cellulose Products (celluloid, lacquers, nitrocellulose, etc.) *Ind. and Eng. Chem.*, **6**, 90

(1914), **17**, 33, 754, 1037 (1925), **18**, 1031 (1926), **20**, 497, 687 (1928), **24**, 694 (1932), *Chem and Met Eng*, **25**, 281 (1921), **26**, 11, 65 (1922), **31**, 178 (1924), *J Chem Ed*, **2**, 369, 864 (1925), **3**, 432 (1926), **4**, 1260 (1927), **7**, 1802, 2543 (1930), **10**, 131 (1933)

Food and Nutrition McCollum, E V, E Keiles, and H G Day, *Newer Knowledge of Nutrition* 5th ed, New York The Macmillan Company, 1939 Rose, M D, *Foundations of Nutrition*. 3d ed; New York The Macmillan Company, 1938 Rose, M D, *Feeding the Family* 4th ed, New York The Macmillan Company, 1940 Sherman, H C, *The Chemistry of Food and Nutrition* 5th ed; New York The Macmillan Company, 1937

Paper *J Chem Ed*, **7**, 1739 (1930)

Sugar *Chem and Met Eng.*, **23**, 421 (1920); **24**, 605 (1921); **30**, 857, 902 (1924), **32**, 352 (1925), **47**, 119 (1940), *J Chem Ed*, **3**, 390 (1926), **7**, 2326 (1930), **10**, 421, 453 (1933)

Vitamins *J Chem Ed*, **3**, 1240, 1416 (1926), **4**, 66, 214, 323, 474 (1927), **8**, 652, 875 (1931), **10**, 13, 97, (1933), **11**, 13, 69, 203 (1934), **12**, 357, 429 (1935), *Ind and Eng Chem*, **29**, 980 (1937), *News Edition*, **18**, 670 (1940), **22**, 2174 (1944), *Chemical Reviews*, **28**, 477 (1941)

39

OTHER NATURAL AND SYNTHETIC PRODUCTS

I must tell you that I can make urea without the need of kidneys or of any animal whatever

WOHLER IN A LETTER TO BERZELIUS

1. Introduction

In the preceding chapters that dealt with organic compounds we have discussed from time to time several synthetic products In this chapter we wish to describe briefly additional products of this kind Many of these are the results of fairly recent research and industrial developments A few naturally occurring substances of importance, especially in medicine, are included in our discussion

SYNTHETIC RUBBER HIGH POLYMERS

2 High Polymers

Many substances, some natural and some synthetic, owe their special properties to structures consisting of long chains of the same, and sometimes different, atom-groups linked together to form very large molecules We have already mentioned relatively simple cases of polymerization in the discussion dealing with the molecular structures of hydrogen fluoride (page 351) and water (page 126) In the former, $(HF)_2$ and $(HF)_6$ molecules are produced when simple HF molecules are linked together by the formation of co-ordinate covalent bonds between the hydrogen atom of one molecule and the fluorine atom of another Water is polymerized by the formation of bonds between the hydrogen and oxygen atoms of different molecules.

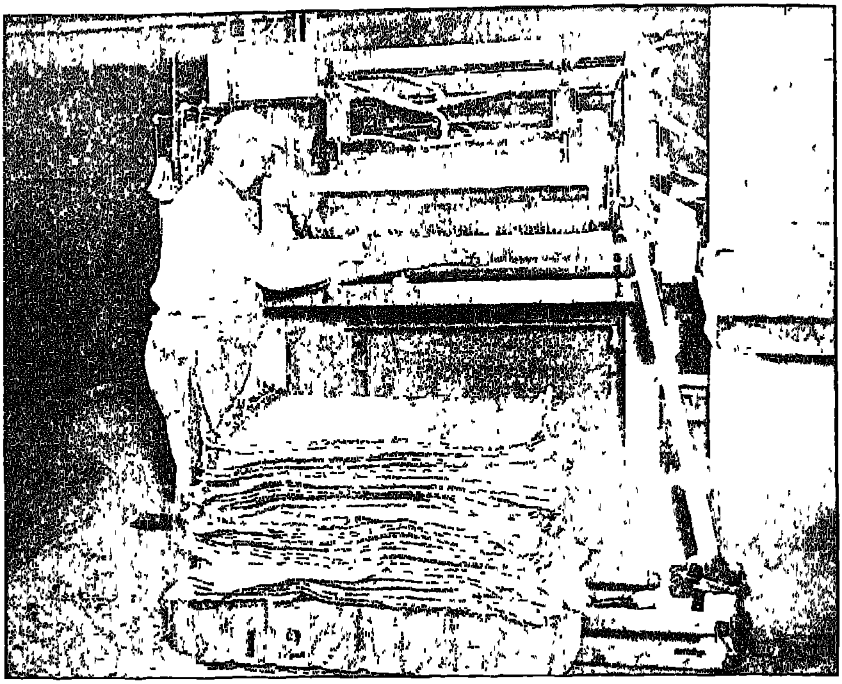
However, we refer now to much more extensive polymerization, in which many hundreds or thousands of simple molecular units are linked together Such substances are called *high polymers* If two different kinds of units are linked together the product is called a *co-polymer* Those produced by the polymerization of only one kind of unit are sometimes referred to as *monomers*

Rubber and cellulose are naturally occurring high polymers The so-called synthetic rubbers are also high polymers

3. Synthetic Rubber

The United States Bureau of Standards has studied the properties of 29 different "synthetic rubbers" These are, in general, not kinds of real rubber that are synthesized from different materials, but rubber-like substances that have similar properties and can be used for similar or the same purposes as rubber The production of these "synthetics" in the United States during 1940 was 11,000 tons, and during 1944–45 it reached almost 1,000,000 tons, owing largely to the great demands for "synthetics" to replace the natural rubber that could not be imported during the war Synthetic rubbers are also referred to as *elastomers*

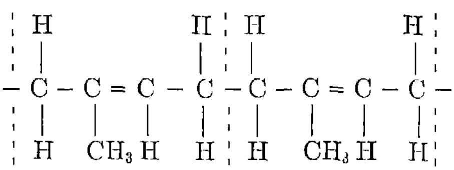
The relation of isoprene to rubber was discovered by studies of the substances produced when rubber is decomposed. These



Courtesy of The Goodyear Tire and Rubber Company

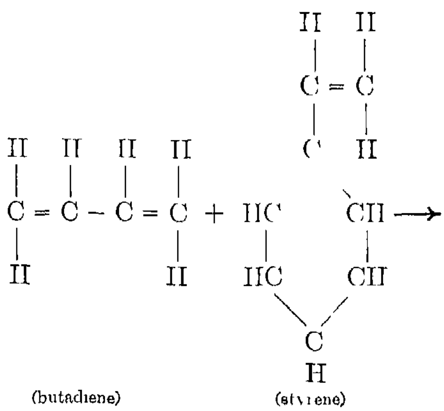
Figure 278 Buna Type Rubber Leaving the Mixer after Initial Compounding with Other Substances

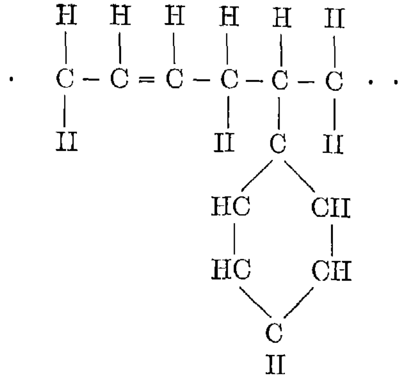
studies indicated that rubber is composed of very large molecules made up of many isoprene units joined together — polymerized — as follows



We now know that isoprene can be made to polymerize, thus forming rubber, but the difficulty in producing synthetic rubber by this process lies in the problem of making isoprene economically This substance can be made from turpentine, from amyl alcohol, and from pentane, but none of the processes by which it can be made are able to compete successfully with natural rubber or with certain rubber-like materials made from other compounds We shall, at this time, discuss a few of the materials that have been most widely used as substitutes for natural rubber

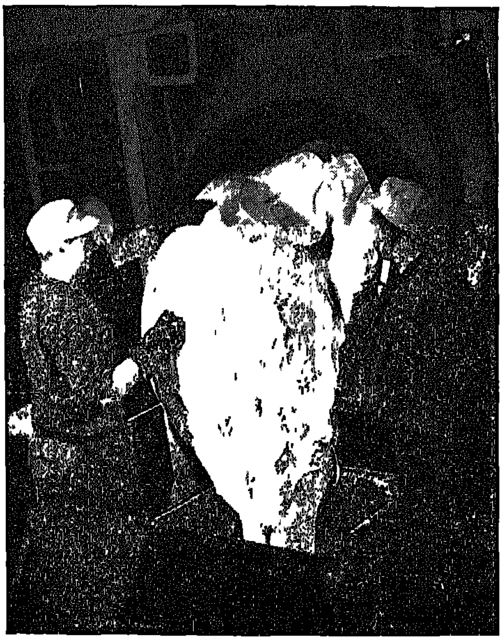
Buna S is the name given to the synthetic rubber that was produced and used most extensively during World War II It is produced by a catalyzed reaction of *styrene*, C_8H_8, with *butadiene* (page 568), in which these two substances polymerize together (co-polymerize) to form long chain-molecules as indicated below





In the chain other groups identical with those shown in the equation tie on at the points indicated by the dotted lines The butadiene used in this process is produced from alcohol or from unsaturated hydrocarbons obtained during cracking operations (page 568)

Buna N is made by the co-polymerization of butadiene and *acrylonitrile*, $H_2C = CH(CN)$ *Butyl* rubber is produced from butadiene and *isobutylene* (page 568)



Courtesy of du Pont Company

Figure 279 Production of Neoprene
The synthetic rubber is being poured from a polymerization kettle

Neoprene is produced by the polymerization of a chlorine derivative of isoprene, $CH_2 = C(Cl) - CH = CH_2$, which is produced from acetylene The acetylene, in turn, is made from limestone, coke, and water This rubber substitute possesses qualities that make it more desirable for some purposes than natural rubber, for example, it is not disintegrated by oils It can be used to produce many articles, including tires, ordinarily made from natural rubber, but it is more expensive than rubber in peacetime and costs more to manufacture than Buna in wartime Neoprene is an American product made possible by the research of Nieuwland and Carothers

Thiokol is a rubber substitute made from ethylene dichloride and the polysulfide of sodium

PLASTICS

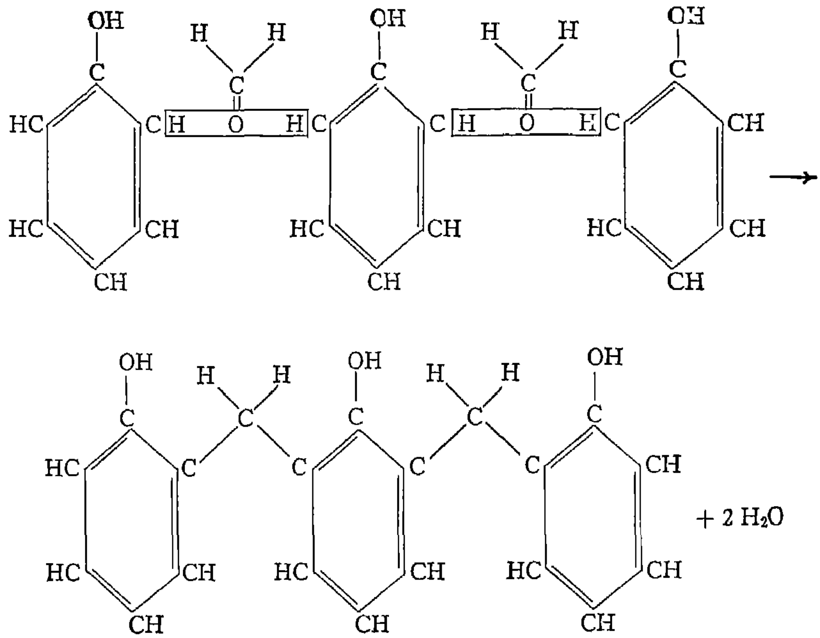
The term *plastic* is applied to any material which, under pressure, can be given a definite form or shape that is retained after the pressure is removed Clay, beeswax, and pitch are natural plastics So, too, are the resins found in the gums that exude from breaks in the bark of certain trees Because they resemble plant resins, synthetic plastic materials are sometimes called *synthetic resins*

Among the first synthetic plastics produced were certain materials containing cellulose nitrate and acetate *Celluloid* (page 602) is a plastic of this kind These plastics are softened by heat, and when they are in this state, they can be molded into any desired shape For this reason they are classified as *thermoplastics* Others, when heated and then molded while still soft, set to a hard mass that does not melt or soften when heated again, these are called *thermosetting* plastics

4 Formaldehyde-Phenol Plastics

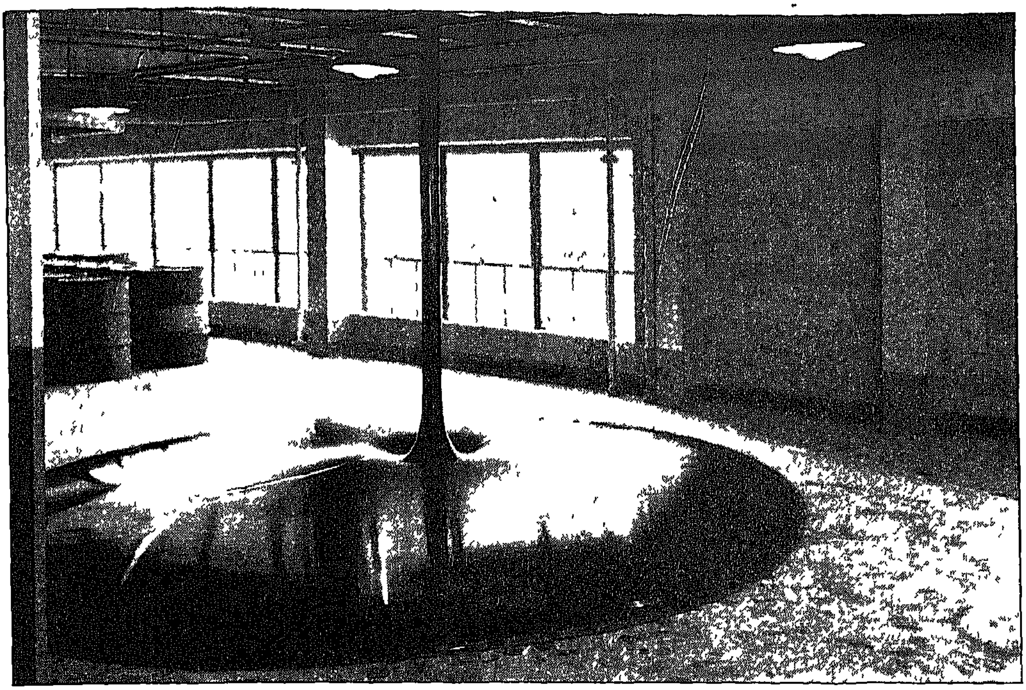
Probably the most extensive use of formaldehyde at the present time is in the manufacture of plastic materials, or synthetic *resins* *Bakelite*

and *Resinox* are two trade names given to synthetic plastic products which are manufactured from formaldehyde and phenol (carbolic acid). Formaldehyde and phenol are mixed in the proportion of one molecule of the former to two molecules of the latter. Many molecules of phenol and formaldehyde combine to form polymers as indicated below, water molecules are removed as shown, and phenol molecules are joined together (in three-dimensional space) in large numbers by the carbon atoms that originally belonged to molecules of formaldehyde.



If the reaction is carried out in the presence of an acid catalyst and at moderately high temperature, the product is a resinous material that can be softened or melted and is soluble in certain organic solvents. Further treatment with more formaldehyde, under increased temperature, and in the presence of a basic catalyst, gives a form of bakelite that is insoluble and does not soften when heated even at temperatures where it begins to burn. Both kinds of synthetic resin find many uses. The fusible variety is dissolved in suitable solvents, and the solution is used as a lacquer for metals. When the lacquered metal is heated, the solvent evaporates and the lacquer coating becomes hard. Paper and canvas cloth are impregnated with a similar solution of bakelite. When these are heated with steam, under pressure, they become hard. Such materials, when built up to include several layers, are used to make gears and other automobile parts, as a substitute for hard rubber panel board, and for many other purposes. Molded forms and articles of many different kinds are made from the synthetic resin to which are added asbestos, finely divided or powdered wood, and other fillers. These products are hard, durable, and do not soften when heated. They come from the molds with a highly polished, glossy finish. They are also good electrical insulators. Some of the articles manufactured in this manner are combs, pipe stems, pens, pencils, handles for brushes, billiard balls, phonograph records, and the insulating framework of many electrical devices, such as sockets, rheostats, switch blocks, push-buttons, telephone receivers and transmitters, and many automobile accessories and pieces of equipment.

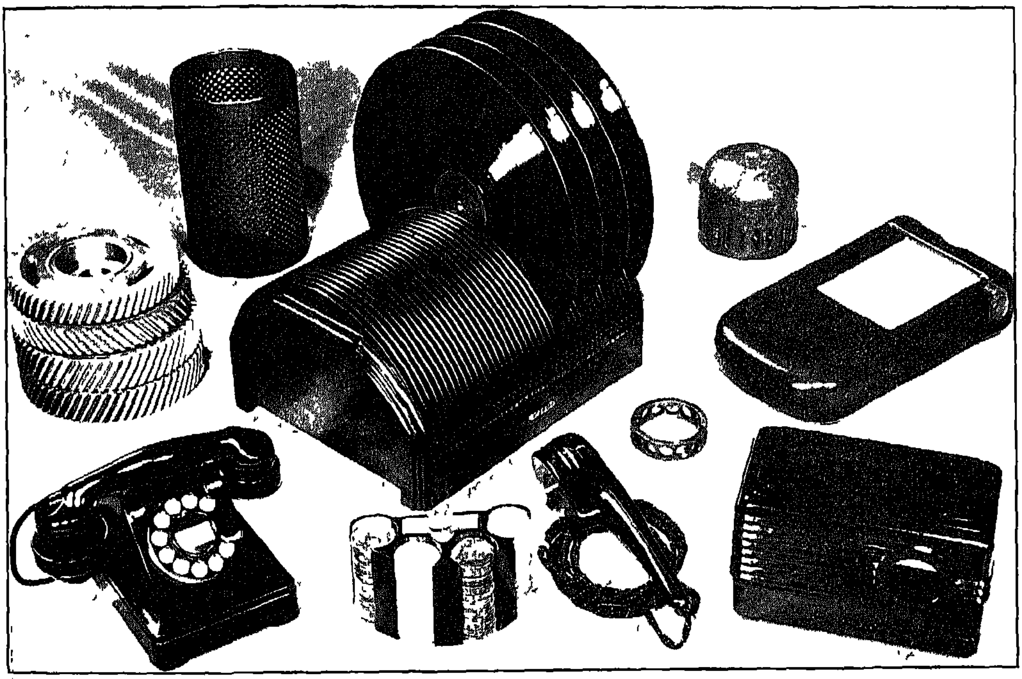
Other plastic materials are produced from formaldehyde and casein (milk curds), gelatin, albumen, and urea. The plastic material made from casein is inexpensive but it cannot be molded easily, and the articles made from it must receive a final polishing.



Courtesy of Monsanto Chemical Company

Figure 280 Formaldehyde-Phenol Plastic

The plastic is poured out on the cooling floor After solidifying, it is broken up and ground to a powder from which are molded finished plastic articles



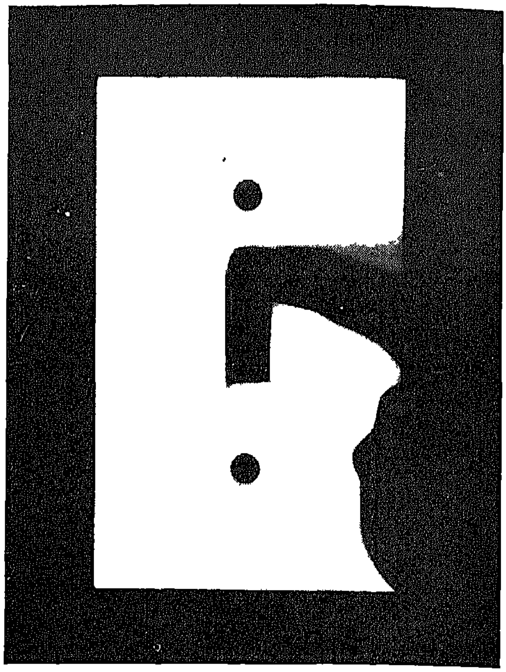
Courtesy of Koppers Company

Figure 281 A Group of Articles Made of Bakelite



Courtesy of du Pont Company

Figure 282 The Nose of a Bomber Made From Lucite Acrylic Resin



Courtesy of du Pont Company

Figure 283 Plastic Light Switch Plate
This plate, made of Lucite Acrylic Resin, was photographed in the dark



Courtesy of Rohm and Haas Company

Figure 284. Plexiglass Sheets Being Molded
Thoroughly limp and flexible after being heated to a temperature of 200 F–300 F, the plexiglass sheets are clamped between a Masonite die-stock ring and the top flange of the vacuum pot

5 Vinyl Plastics

These important plastic materials, sometimes called the *vinyl resins*, are produced by the polymerization of *vinyl alcohol*,

$$\begin{array}{c} \phantom{H - C = {}}H\phantom{{} - H,} \\ \phantom{H - C = {}}|\phantom{{} - H,} \\ H - C = C - H, \\ \phantom{H - C = {}}|\phantom{{} - H,} \\ \phantom{H - C = {}}OH\phantom{{} - H,} \end{array}$$

or certain substances closely related to it, such as vinyl chloride and vinyl acetate In some of these plastics, two such substances are co-polymerized

The vinyl plastics are odorless, tasteless and non-poisonous They are used in waterproofing cloth, as a coating on the inside walls of tin cans, and as electrical insulation They can be used to join sheets of different metals, and between two sheets of glass to make the "safety glass" used in the windshields and windows of automobiles They are also used to manufacture cups, dishes, and many similar articles.

6 Other Plastics

The *Acryloid resins* are made by the polymerization of methyl methacrylate, the methyl ester of methyl acrylic acid, $CH_2 = C(CH_3) - COOCH_3$ Then plastics are clear and colorless They can be molded, sawed, and tooled They are used to make lenses and prisms for optical instruments There are several resins in this group, the one known by the trade name of Lucite is representative of the group Light introduced at one end of a rod made of Lucite is transmitted through the rod and comes out at the other end, although the rod may be bent one or more times at right angles

The *polystyrene* plastics are made by the polymerization of styrene (page 610) These are light, resistant materials and are used in the manufacture of many articles such as dishes and bottles

Phthalic acid plastics, or resins, are made from phthalic acid, $(HOOC)_2C_6H_4$, and glycerine or glycol They are sometimes referred to as *glyptal* resins and also as *alkyd* resins In some of them phthalic acid is replaced by another polybasic organic acid

Rubber, and all the so-called synthetic rubbers such as Neoprene, Buna, and Thiokol, may be classified as plastics So, too, are certain substances derived from rubber

More and more uses for plastics are being found It is said that the modern airplane of the bomber type contains 120 or more plastic parts, including the nose of the plane Whole airplane bodies, car fenders, furniture, door knobs, drinking glasses, spectacle lenses, cigarette cases, radio cabinets, telephone receivers, buttons, cooking utensils and moving picture films are but a few of the countless articles that have been or are being made from different plastics

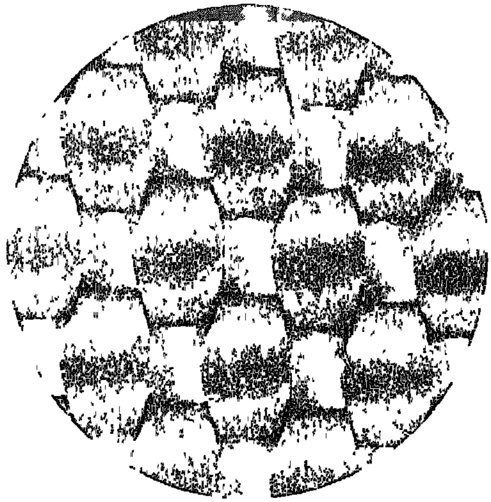
FIBERS AND CLOTH

Cotton and linen are made from vegetable fibers and are composed of cellulose Wool is an animal fiber composed of proteins called



Courtesy of du Pont Company

Figure 285 Unloading a Shredding Machine Used to Prepare Cotton Linters and Wood Pulp for the Manufacture of Rayon



Courtesy of du Pont Company

Figure 286 Surface of a Rayon Fabric Greatly Magnified

keratins Silk, another animal fiber, is also composed of protein

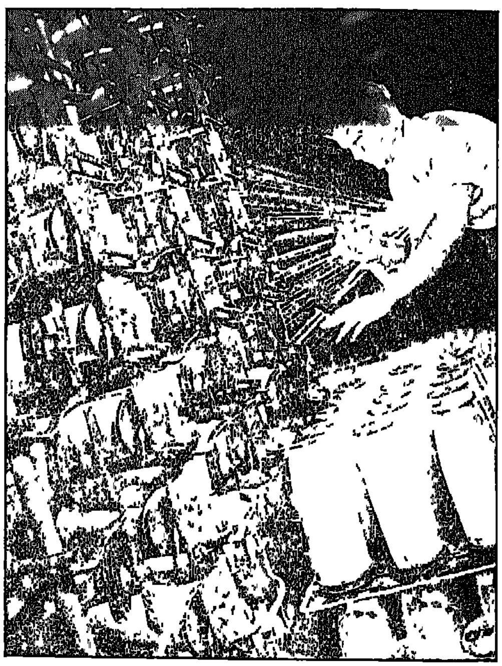
Several kinds of synthetic fibers that can be woven into cloth are now widely used For example, a substitute for wool has been made from the protein found in casein *Rayon* and *Nylon* are also synthetic materials

7 Artificial Silk

Probably the most widely known kind of artificial silk is *Rayon* It is similar to silk in texture and certain other physical properties, but unlike silk in composition Silk is an animal fiber consisting of nitrogenous substances, rayon is a form of cellulose There are several processes for producing artificial silk, but in all of them the essential principle involves the formation of a colloidal dispersion of cellulose, or some compound made from cellulose, in a liquid The liquid mixture is then forced through small openings in a platinum disc or nozzle into a bath containing a reagent which causes the cellulose to form again in its solid state Since the solution enters the precipitating bath in a small stream, the cellulose forms a very small thread

Rayon is made by the *viscose* process Cellulose from wood pulp and from cotton is first cleaned and bleached, and then it is treated with a concentrated solution of sodium hydroxide It is next treated with carbon disulfide, which converts it into a gelatin-like material, which forms a colloidal dispersion when mixed with a solution of dilute sodium hydroxide This mixture is used to make the threads, which are precipitated as the liquid is forced through the small openings of a nozzle into a bath of dilute sulfuric acid and sodium bisulfate The threads produced from one nozzle are gathered together and twisted into a larger thread, which is used in producing rayon fabrics *Cellophane* is made in the same manner, but the cellulose is precipitated in the form of thin sheets instead of threads.

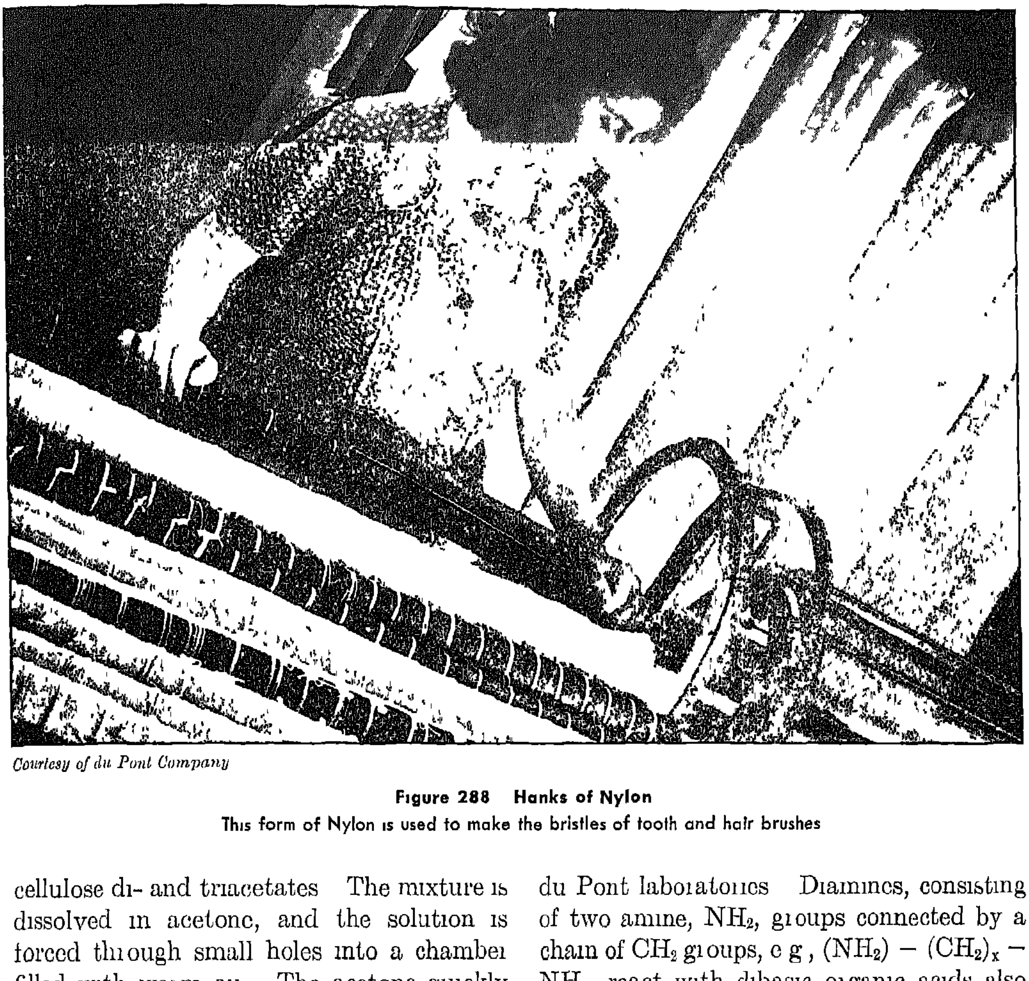
Another important variety of artificial silk is produced by treating cellulose with a mixture of acetic acid and acetic anhydride, $(CH_3CO)_2O$ The product is cellulose triacetate, $C_6H_7O_2(Ac)_3$ By partial hydrolysis this substance is converted into a mixture of



Courtesy of du Pont Company

Figure 287 Rayon Yarn

This type of rayon is called Cordura and is used to make the cord of tires



Courtesy of du Pont Company

Figure 288 Hanks of Nylon
This form of Nylon is used to make the bristles of tooth and hair brushes

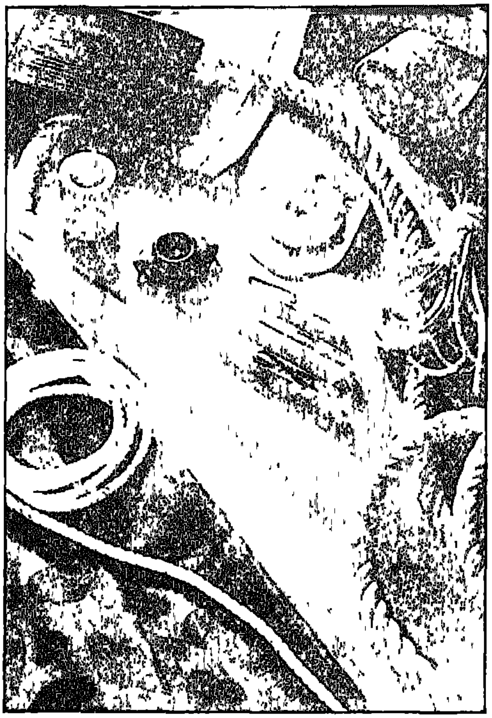
cellulose di- and triacetates The mixture is dissolved in acetone, and the solution is forced through small holes into a chamber filled with warm air The acetone quickly evaporates, leaving dry threads of cellulose acetate, which are then spun into larger, stronger threads to be used in making cloth

8 Nylon

Of the new fabrics none, with the exception of Rayon and Celanese, has created more interest than Nylon, a product of the du Pont laboratories Diamines, consisting of two amine, NH_2, groups connected by a chain of CH_2 groups, e g , $(NH_2) - (CH_2)_x - NH_2$, react with dibasic organic acids also of the straight-chain type, e g , $HOOC - (CH_2)_y - COOH$, to form compounds consisting of long molecules made up of alternate diamine and acid units Molecules of water are removed, thus providing the bonds that link the nitrogen atom of one molecule to the carbon of a carboxyl group of the other molecule

$$OH-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-(CH_2)_y-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\boxed{OH\ H}-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{N}-(CH_2)_x-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{N}-\boxed{H\ OH}-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-$$

The different forms of Nylon depend upon the diamine and the acid used in this reaction The product is similar to a protein in composition After the Nylon has been melted, it is forced through small openings, and thus the thread is made When the threads have solidified, they are made into yarn, which is woven into cloth that re-



Courtesy of du Pont Company

Figure 289 New Uses for Nylon

These articles include paint brushes, parachute harness, parachute shroud lines, rope for gliders, parachute cloth, camouflaged parachute cloth, nylon rope, bearings, carburetor diaphragm, and surgical sutures

sembles silk both in composition and in properties. It is said to be more durable and more elastic than silk, wool, or cotton. Its first use was in making hosiery, but it is now used to make brush bristles, strings for tennis rackets, insulation for electrical wiring, and many other articles formerly made of natural silk.

SUBSTANCES RELATED TO MEDICINE

We can mention here only a few of the many substances of interest and value to the medical profession. Some of these are of natural origin, and some are produced synthetically.

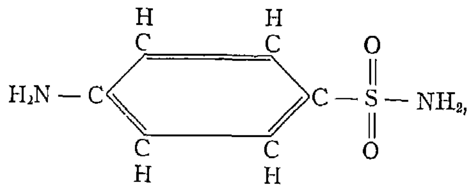
9 Alkaloids

Alkaloids are basic nitrogenous substances obtained from plants. Most of them are powerful drugs and many are very deadly poisons. The salts of alkaloids with sulfuric or hydrochloric acid are used in medicine instead of the pure alkaloids. Some of the most important alkaloids are listed in Table 35. Other alkaloids include caffeine from coffee and muscarine from toadstools.

During the recent war this country could not obtain quinine, which was badly needed for the treatment of malarial cases, from the Dutch Indies, the usual source of supply. Research developed an effective substitute called *atabrine*.

10 Sulfa Drugs

The medical profession has long been deeply interested in the discovery of drugs that can be used effectively and safely to combat the bacteria that produce diseases such as tuberculosis, typhoid, pneumonia, cholera, and others. About 1935, the organic compound, *sulfanilamide*,



was found to be an effective bactericidal agent especially when used against the streptococci responsible for the condition generally described as "blood poisoning." Since that time, many other closely related substances have been produced, and their effectiveness as bactericidal agents has been tested. Some of them have proved more effective than sulfanilamide itself. They are called, in general, the *sulfonamides* or, more commonly, the *sulfa drugs*. Some of the most widely used members of this group are *sulfopyridine*, which has been effective in the treatment of pneumonia, *sulfathiazole*, and *sulfadiazine*.

11. Antibiotics

Within the last few years, it has been found that certain micro-organisms produce sub-

TABLE 35

Some Important Alkaloids

Alkaloid	Source	Formula	Use
Quinine	Bark of Chincona tree	$C_{20}H_{24}N_2O_2$	Treatment of malaria Hair tonics
Strychnine	Nux vomica	$C_{21}H_{22}N_2O_2$	Tonic, stimulant
Morphine	Poppy	$C_{17}H_{19}NO_3$	Produces sleep
Atropine	Belladonna	$C_{17}H_{23}NO_3$	Dilates pupil of eye
Nicotine	Tobacco	$C_{10}H_{14}N_2$	Very poisonous, insecticide
Cocaine	Cocoa leaves	$C_{17}H_{21}NO_4$	Local anesthetic
Novocaine	Synthetic	$C_{13}H_{20}N_2O_2$	Local anesthetic

stances that destroy other micro-organisms, including certain kinds of disease-producing bacteria The substances thus produced are called *antibiotics* They are also effective in the treatment of the virus types of disease The two best known antibiotics are *penicillin* and *streptomycin* The former is obtained from a mold called *penicillium notatum* Streptomycin is produced by a micro-organism found in the soil and called *streptomyces griseus* It is said that it offers great promise for use in treating cases of tuberculosis It is also used in treating meningitis and tularemia Penicillin is widely used in fighting many infectious diseases, especially pneumonia



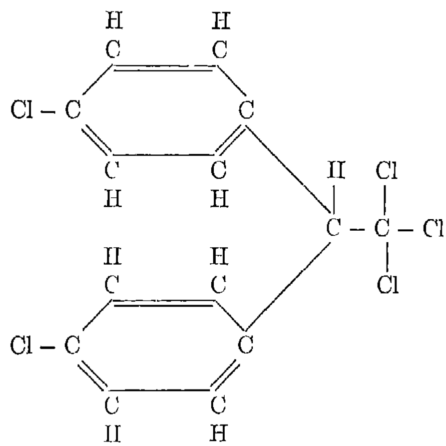
Courtesy of Wyeth Inc

Figure 290 Penicillin

Penicillin is another of the amazing new drugs used to combat infections The droplets of liquid on this mold are rich in penicillin, which is extracted in tiny quantities after intricate separation and refinement processes

12. A New Insecticide

A new insecticide, commonly known as DDT, has recently received much publicity Its chemical name is *dichlorodiphenyltrichloroethane*, and its formula is



DDT has been found very effective in killing many insects that are instrumental in causing or carrying certain diseases It kills, for example, the malarial mosquito, the louse that spreads typhus, and the common house fly It is also used to kill moths

roaches, and many other insects It is especially useful because objects that have been treated with a spray composed of a solution containing it are protected against insects for long periods of time.

13. Hormones

Hormones are substances produced by the "ductless" glands of the body These substances pass directly into the blood Minute traces of the hormones affect biological processes profoundly The exact number of these substances produced in the body is unknown The more we learn about them, the better we may hope to combat many of the diseases which impair the normal functions of the organs of the body. Two of the hormones have been prepared in the laboratory *thyroxine* ($C_{15}H_{11}O_4NI_4$) and *adrenalin* ($(C_6H_3(OH)_2 - CHOH - CH_2 - NHCH_3)$) Thyroxine is produced in the body by the thryoid gland. A lack of this substance causes goiter and cretinism, a disease resulting in deformity of the body and impairment of the functions of the brain Although commonly regarded as a hormone, it is not so classified by every scientist of the biological chemical field. Adrenalin (epinephrine) is produced naturally by the adrenal glands. It acts as a stimulant of the heart and lungs *Insulin* is also a hormone It is produced in the pancreas and aids, in some way, in the metabolism of sugar Some of the sex hormones have been produced synthetically In all, some ten or twelve hormones have been identified

PERFUMES

14 Composition and Production of Perfumes

Some of the substances used in preparing perfumes are extracted from flowers, others are derived from materials obtained from animals, and some are prepared synthetically The aromatic compounds of flowers are extracted either by the use of organic solvents, such as alcohol, or by distillation with steam The finished perfume is likely to be a blend which often contains substances prepared synthetically The aromatic substances are sold and used as alcoholic solutions Attar of roses is prepared by the steam distillation of rose petals From 30,000 to 50,000 roses are used to prepare an ounce of the oil, which separates as a distinct layer from the water of the distillate The principal ingredients of attar of roses are phenyl ethyl alcohol, $C_6H_5 - CH_2 - CH_2OH$, and geraniol, an unsaturated alcohol

Phenyl ethyl alcohol can be produced in the laboratory and is often used to make rose water and the cheaper grades of rose perfumes

Two of the most valued substances of the perfume industry are *musk* and *ambergris* Musk is obtained from the musk ox, which lives in the Himalaya Mountains, and ambergris is a secretion which is found in the intestines of sperm whales Synthetic musks are produced

The perfumes of flowers and fruits belong to many classes of organic compounds Oil of wintergreen, for example, is an ester of methyl alcohol and salicylic acid, and banana oil is amyl acetate, which is also an ester Orange and lemon oils contain terpenes, which are aromatic hydrocarbons Geraniums, citronella, attar of roses, and apples owe their fragrance in part to geraniol, an unsaturated alcohol

$$(CH_3)_2C = CH - CH_2 - CH_2 - C(CH_3) = CH - CH_2OH$$

Other aromatic substances are ketones, phenols, and aldehydes

The production of synthetic perfumes has required long periods of research, involving the determination of the composition of the natural substances, the determination of the structural formula of each component, and, finally, the blending of the synthetically prepared substances in the correct proportions to imitate the natural fragrance as closely as possible The fruits of these extensive researches have sometimes improved upon nature, giving perfumes that cannot be found in any fruit or flower And at the same time, many of nature's most highly valued odors have been successfully imitated Among these are the fragrances of the rose, lily of the valley, heliotrope, narcissus, and violet Similar successes have been attained in the production of synthetic flavors, such as vanilla

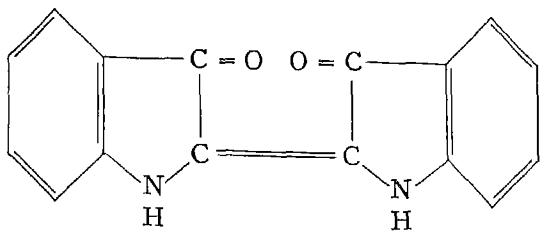
DYES AND DYEING

15. Dyes

Until about the middle of the nineteenth century, dyes were obtained from natural

sources. Indigo was produced from the indigo plant; alizarin, a red dye, was obtained from the roots of madder; and other coloring materials were obtained from plants, and a few, including cochineal and Tyrian purple, came from animals. The first synthetic dye was made, quite by accident, in 1856 by William Henry Perkin. Perkin had set out to synthesize the drug *quinine*. In the course of his experiments he treated aniline with an oxidizing agent, chromic acid. The result was not the substance he had hoped to produce but a violet-colored compound, which Perkin recognized as a possible dyestuff. He named his dye *mauve*. Other synthetic dyes were soon produced. Among these was *alizarin*, which was synthesized from anthracene.

One of the greatest triumphs was the synthesis of *indigo*. The structural form of indigo had first to be determined. This was found to be



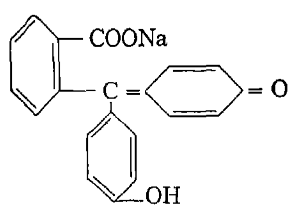
This formula was established by Baeyer, a German chemist, in 1884. The successful synthesis of indigo on a large scale required almost twenty years of investigation and cost several million dollars. At last, the process was successfully completed, and it soon replaced the production of indigo from plants which were cultivated in India and elsewhere.

The successful synthesis of indigo shows the method used in the research laboratory to solve a problem of this kind. First, the formula was determined. This showed the structure of the molecule — the kinds of atoms involved and the manner in which they were arranged in the molecule. The problem then became one of finding the proper substances from which indigo could be made — substances that contained the necessary atoms arranged in such a manner that they would fit together, or otherwise react with each other, to make the structure required for a molecule of indigo.

At the time of the outbreak of World War I, in 1914, German dye manufacturers had acquired almost complete monopoly of the indigo market and, also, the market of other synthetic dyes and drugs as well. Before the war of 1914–18, the United States depended almost entirely upon the German dye industry for dyestuffs. The industry has developed very rapidly in this country, however, since 1918 and, at the present time, we manufacture almost all the dyes that we use.

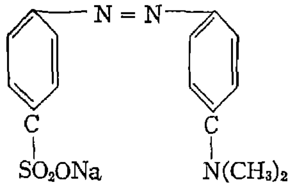
More than 2000 dyes have been synthesized. The shades and colors of these substances depend upon the presence and position of certain groups of atoms in the molecule. These are called *chromophore* groups. A few of the most common chromophore groups are $-NO_2$ = (nitro), $-N=N-$ (azo) and $=\langle=\rangle=$ (quinoid). There are not many of these groups, and each of them is found in many different dyes. While a chemical classification of dyes is of theoretical interest and value, it requires a more detailed knowledge of organic chemistry than is obtained in a first-year course in chemistry. A classification based upon methods of applying different dyes to cloth will be given in the next section.

Many dyes are used as indicators. The structures of phenolphthalein and methyl orange are



phenolphthalein
(in presence of base)

(In these formulas and in that of indigo (above) the carbon atoms and attached hydrogens at the corners of the hexagons have been omitted.)



methyl orange

Crystal violet, eosin, fuchsin, and Bismarck brown are examples of dyes used in staining biological specimens for microscopical examinations Several dyes, including gentian violet, methylene blue, and malachite green, are used as antiseptics

16 Classification of Dyes

Dyes can be classified according to the methods used in applying them to materials The classification that we give below is a very general one The methods of application differ considerably, depending upon the chemical nature of both the dye and the material to be dyed

Direct Dyes A direct dye is one that is attracted and held either in chemical combination or mechanically by the material to be dyed Most of these dyes are acids or bases The cloth to be dyed is immersed in a solution containing a *salt* of the dye If the dye is an acid, this solution also contains acetic or dilute sulfuric acid to release the dye from its salt If the dye is basic in nature, the solution contains a salt of the dye and a base This method of dyeing is widely used in the coloring of silk and wool Animal fibers appear to undergo hydrolysis in water, forming acid and basic substances which then may react with the dye

Vat Dyes These dyes are not soluble in water To apply them to cloth, they must first be converted into substances that are soluble This change is, ordinarily, a reaction in which the dye is reduced to a "leuco" compound The cloth is impregnated with a solution of this compound, usually in the presence of an alkali The "leuco" compound is then oxidized to form the dye which, since it is not soluble, is precipitated on and in the fibers of the cloth Indigo is a vat dye

Developed Dyes Some dyes are made, or developed, directly on the cloth The cloth is first impregnated with one reactant and then treated with another substance which will react with the first to make the dye The dye produced must, of course, be insoluble if a "fast" color is to be obtained

Mordant Dyes To produce "fast" colors, many dyes must be used with a *mordant* This is especially true when these dyes are used to color cotton or linen The use of a mordant is illustrated by the following example in which aluminum hydroxide serves to hold the dyestuff in permanent combination upon cotton The cloth is soaked in a solution of aluminum acetate, which readily hydrolyzes to form insoluble aluminum hydroxide This reaction is favored by exposing the cloth, which has been soaked in a solution of the salt, to steam The aluminum hydroxide is formed throughout the cloth and is held by the cotton threads and fibers The cloth is now dipped into a bath containing the dye, which is adsorbed or chemically precipitated by the aluminum hydroxide The attachment of the dye and the hydroxide is permanent and consequently the color of the cloth is made "fast" If the aluminum hydroxide is precipitated in a solution of the dye, it adsorbs the coloring matter and forms a highly colored precipitate, called a *lake* The common mordants include the salts of aluminum and iron, tartar emetic, tannic acid, and potassium dichromate

Review Exercises

1 To what kinds of compounds do the terms *polymer*, *high polymer* and *co-polymer* apply?

2 From what organic compounds are Buna S and neoprene produced?

3 Define, identify or explain the meaning of the following butadiene, elastomer, isoprene, styrene

4 What property do all those substances called plastics possess?

5 Distinguish between thermoplastics and thermosetting plastics

6 Enumerate some of the important groups of synthetic plastics and name the substances or kinds of substances used to make them

7 How do cotton and wool differ in composition?

8 Describe the process by which Rayon is produced What is the chemical nature of Rayon?

9 What are cellulose triacetate, cellophane, keratin, atabrine, nicotine, quinine, and sulfanilamide?

10 What kinds of substances are used to produce Nylon? Why can it be said that Nylon more closely resembles natural silk, in composition, than does Rayon?

11 What is an antibiotic? Name two.

12 Many synthetic dyestuffs are sometimes classified as coal tar dyes Why is this term appropriate?

13 Classify dyes according to the methods used in applying them to cloth.

14 The statement is sometimes made that limestone and coal are raw materials used in the production of at least one kind of synthetic rubber Is this statement true? Explain

15 In what way was petroleum related to the production of synthetic rubber during the recent war?

References for Further Reading

Alkaloids *Chem Ed*, **2**, 886 (1925)

Bakelite. *J Chem Ed*, **6**, 607 (1929), *Ind and Eng Chem*, **1**, 149 (1909), **8**, 177 (1916)

Dyes *J Chem Ed*, **3**, 973, 1128, 1259 (1926), **6**, 544 (1929)

Hormones *J Chem Ed*, **3**, 41, 135 (1926), **8**, 661, 2175 (1931), **10**, 174, 338 (1933), **13**, 3 (1936)

Medicines *J Chem Ed*, **2**, 191, 431, 677 (1925), *Ind and Eng Chem*, **31**, 126 (1939), *News Ed*, **18**, 385 (1940), Stieglitz, *Chemistry in Medicine*, The Chemical Foundation

Nylon *Ind and Eng Chem*, **34**, 53 (1942), *Chem and Met Eng*, **47**, 628, 650 (1940), **48**, 98 (1941), *J Chem Ed*, **21**, 88 (1944)

Perfumes *Ind and Eng Chem*, **14**, 359 (1922)

Plastics *J Chem Ed*, **19**, 9 (1942), **21**, 15, 144 (1944), *Ind and Eng Chem*, **28**, 275 (1936), **31**, 145 (1939), **32**, 965 (1941), **34**, 53, 68, 1387 (1942), *Chem and Eng News*, **22**, 890 (1944), *Chem and Met Eng*, **44**, 427 (1939), **47**, 240 (1940)

Rayon *J Chem Ed*, **2**, 864 (1925), **3**, 408 (1926), **4**, 1260 (1927), **7**, 2354, 2543 (1930), **9**, 1143 (1932), *Chem and Met Eng*, **46**, 25, (1939)

Snythetic Rubber *Ind and Eng Chem*, *News Ed*, **18**, 285, 374, 540 (1940), **21**, 490, 741, 824, 864 (1943), *Ind and Eng Chem*, **32**, 464, 1153 (1940), *Chem and Met Eng*, **47**, 220, 561 (1940), *Chem and Eng News*, **21**, 74 (1943), *J Chem Ed*, **21**, 15 (1944)

Sulfa Drugs *Chem and Eng News*, **21**, 1159 (1943), *J Chem Ed*, **19**, 167 (1942)

Textiles from Test Tubes *J Chem. Ed*, **6**, 141, 357, 541, 753 (1929)

40

ENERGY IN CHEMICAL CHANGE

Caloric (heat), on the supposition of it being material, is a subtle fluid, the particles of which repel one another, but are attracted by all other substances

TURNER, 1828

1. Introduction

Previously, we have discussed on several occasions the importance of energy in chemical reactions In one of the early chapters, for example, we learned that no reaction occurs without the liberation or the absorption of energy in some form, usually as heat, and hence we have classified (page 151) reactions that liberate heat as exothermic and those that absorb heat as endothermic Numerous examples of the effect of heat upon reacting systems and upon their states of equilibrium have been met in our studies of the production of ammonia, nitric acid, sulfuric acid, and other substances of commercial importance Numerous illustrations of the use of electrical energy in the production of substances by electrolysis (page 110) or as a source of heat energy in the electric furnace (page 308) have also been described We have studied, also, the liberation of energy from radioactive elements, either as gamma rays or as the kinetic energy possessed by swiftly moving beta and alpha particles Everywhere, in fact, throughout our study of chemistry we have found energy occupying a position of importance, second only to that of matter

So important is the subject of energy to the chemist that no treatment of the subject of chemistry can be considered complete without a chapter devoted to the energy of chemical change This subject is particularly important in connection with the metals with which the closing chapters of this book deal Not only are electrical energy and heat energy extremely important in the production of the metals from their ores, but the metals themselves, or certain of their compounds, are depended upon to produce electrical energy in electrochemical cells and batteries Let us first, however, consider the *heat energy* involved in chemical changes

2 Energy Changes in Reactions

The energy absorbed or liberated during a chemical reaction represents the difference between the energy content of the reacting substances as compared with the energy content of the products of the reaction Energy is released when the energy content of the products is smaller than that of the reacting substances But if the reactants contain less energy than the products, the reaction can occur only when and if the additional energy is absorbed from the surroundings, or is supplied in some way from an outside source

Sometimes our chief concern in a reaction is not what substances it may produce but the kind and quantity of energy that it liberates In burning coal and wood as fuels, we are not interested in the carbon dioxide and water that are produced in the combustion, in fact, we do everything we can to facilitate their escape We may have some interest in the ash, but only because it represents a portion of the fuel that we cannot use to liberate energy We are concerned, pri-

mainly, with the quantity of energy that can be released when a definite weight of the fuel is burned So important is this question that we judge the value of a sample of coal largely by its *calorific value* (page 290) Likewise, we are interested, not in the products of the chemical changes that occur in a storage battery, or other types of electrochemical cells, but in the electrical energy output of these cells In other cases, it is important that we know, or be able to determine, the energy that must be absorbed before the reaction can occur, for energy is expensive, as expensive as matter, and the amount of energy required to carry out a process must be as seriously considered as the cost of the raw materials used in the process The study of the heat changes accompanying chemical reactions furnishes information about the reaction itself, and often gives valuable clues as to the exact nature of the changes that occur in the different parts of the reacting system

The *heat of a reaction* is expressed as the number of calories liberated or absorbed in the production of the number of gram-molecular weights of the products indicated in the equation for the reaction It is calculated for a constant temperature, that is, for a temperature of the products that is the same as the temperature of the initial state of the system

3. Measuring the Heat of a Reaction

A *calorimeter* is used to measure the heat absorbed or liberated by chemical reactions This instrument consists essentially of a vessel in which the reaction is carried out, and which is carefully insulated to prevent heat exchanges with the surroundings The vessel may be a glass flask with double walls, the space between the walls is evacuated to provide insulation The cover is made of some substance that also acts as an insulator It is perforated to take an accurate thermometer, a tube through which the reactants can be added, and a stirrer A simple calorimeter for elementary experiments can be constructed by placing a beaker upon corks within a larger beaker and providing an insulating cover

To determine the heat of the reaction between a solution of sodium hydroxide and hydrochloric acid, for example, measured volumes of the two solutions, which must be of known concentrations, are poured through the tube into the inside vessel of the calorimeter The temperature of the two solutions should be known, and for convenience they should be the same, before they are mixed in the calorimeter The stirrer is started and the maximum temperature reached by the reacting mixture is noted The rise in temperature is multiplied by the heat capacity of the solution and the heat capacity of the calorimeter (expressed in calories per degree of temperature) to determine the heat of the reaction in terms of the number of calories liberated

4. The Bomb Calorimeter

In the bomb type of calorimeter, which is used in determining the calorific value of fuels, a bomb made of strong steel is used as the inside vessel The bomb is lined with an alloy that is resistant to chemical action, and it is fitted with a tight screw-cap cover The sample whose calorific value is to be determined is placed in a small platinum cup (Figure 291), and a small iron wire is embedded in the charge The wire is connected to the terminals of the electrical circuit on the cover of the bomb Oxygen, under pressure, is forced into the bomb through a valve at the top, and the bomb is then completely immersed in a definite quantity of water in a well insulated outer vessel A thermometer for the measurement of temperature changes and a stirrer are suspended in the outer vessel The electrical circuit is then closed, whereupon the iron wire becomes hot enough to ignite the sample Combustion proceeds rapidly in the presence of the compressed oxygen, and the heat is absorbed largely by the water, which consequently undergoes a rise in temperature Some of the heat is also used to raise the temperature of the bomb, the stirrer, the walls of the outside vessel, and other parts of the apparatus to the same temperature that the water attains The quantity of

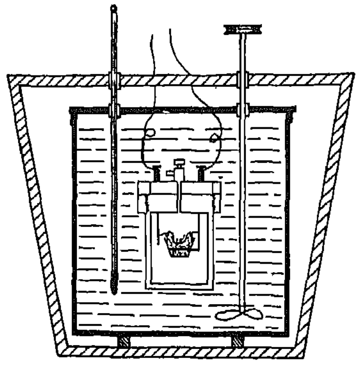


Figure 291 A Calorimeter

heat liberated by the combustion is calculated upon the basis that one calorie raises the temperature of one gram of water one degree Centigrade. From the specific heats and weights of the materials in the apparatus, a correction is made for the heat which they absorb. This is added to the heat absorbed by the water in finding the total heat of the reaction.

In expressing the calorific value of fuels, and sometimes in industrial practice involving other reactions, the British thermal unit (B.T.U.) is used as the unit of heat, instead of the calorie. This unit represents the quantity of heat which is required to raise the temperature of one pound of water one degree Fahrenheit. This quantity of heat is equal to 252 calories.

5 Thermochemical Equations

Since energy changes always accompany chemical reactions, the quantity of energy involved is as important a part of a chemical equation as the number of molecules of the reactants. In many reactions the energy changes are of no great concern to the chemist, and the number of calories liberated or absorbed is not indicated. In other cases, however, the energy may be of as much importance as the weights of the reacting substances, and for such reactions *thermochemical* equations are written. If there can be any doubt concerning the physical states of the reacting substances and the products, these states should be indicated in the equation. More energy is required to decompose a definite weight of liquid water, for example, than is required to decompose the same weight of water which has already been converted into the gaseous state. The decomposition of liquid water is shown, therefore, by the following equation:

$$2\ H_2O\ (liq.) \longrightarrow 2\ H_2 + O_2 - 136{,}800\ cal$$

Throughout our discussion of the chemistry of the elements and their compounds, we have found many reasons to write equations of this kind. There is nothing that we need to add about them at this time, except to say that thermochemical equations may be added and subtracted to calculate the heats of reactions that have not been studied, or to find the heats of formations (from their elements) of compounds that are not formed by the direct combination of the elements. As an illustration of such calculations, let us take the determination of the heat of formation of hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen. The direct synthesis of this compound from the two elements is not possible, but we may calculate the heat of this reaction as follows. We know the quantity of heat liberated when two gram-molecular weights of hydrogen peroxide (in dilute solution) decompose:

$$(1)\ 2\ H_2O_2 \longrightarrow 2\ H_2O + O_2 + 46{,}120\ cal$$

We also know the heat of formation of water, when this substance is synthesized from the elements:

$$(2)\ 2\ H_2 + O_2 \longrightarrow 2\ H_2O\ (liq.) + 136{,}800\ cal$$

We may now write the following equation in which the water is eliminated by subtracting (1) from (2):

$$(3)\ 2\ H_2 + O_2 - 2\ H_2O_2 \longrightarrow -O_2 + 90{,}680\ cal$$

This equation may also be written in the following form:

$$(4)\ 2\ H_2 + 2\ O_2 \longrightarrow 2\ H_2O_2 + 90{,}680\ cal$$

The heat of formation of hydrogen peroxide (in dilute solution) is shown to be 45,340 calories per gram-molecular weight.

6 The Free Energy of Substances and the Free Energy Changes of Reactions

Every substance is a storehouse of energy, and the quantity of energy that each substance possesses per unit of mass is definite at a definite temperature This energy appears to be intimately related to the chemical properties of the substance In considering chemical reactions, however, it is not the energies of the reacting substances that are important, it is the change in energy that accompanies the change of the reacting substances into the products of the reaction For every reaction — that occurs without being forced to do so by energy from an outside source — there appears to be a driving force that determines the tendency of the substances to react For some substances this driving force is strong, for others it is weak Thus, there is evidently a strong driving force that determines the tendency of hydrogen and chlorine to combine, of trinitrotoluene to decompose, and of sodium to react with water There is a weaker force causing carbon to combine with oxygen, iron to rust, and hydrogen to combine with nitrogen to form ammonia For some reactions there appears to be no driving force at all, such reactions, therefore, do not occur spontaneously For a given reaction the driving force determines the equilibrium constant of that reaction If the driving force is strong, the reaction will be more nearly completed, and the equilibrium constant will be larger than if the driving force is smaller If the driving force is very weak, the equilibrium constant will be almost zero

This same driving force is also a measure of the amount of work that the reaction can be made to do, the greater the driving force, the greater is the amount of work We understand, of course, that a reaction for which the driving force is strong will occur whether the work is performed or not, if no work is done, the energy that might have been used to perform work is converted into heat Let us consider the reaction between a strip of zinc and the cupric ions in a solution of cupric sulfate If the zinc is immersed in the solution, it dissolves and cupric ions are changed into metallic copper No useful work is done by the reaction that is carried out under these conditions, but the driving force of the reaction has been utilized, and the capacity of the system to react has been decreased Now if the zinc is placed in one beaker along with a solution of zinc sulfate, and the solution of cupric sulfate is placed in a second beaker, the same reaction as before can be made to occur but the reactants will not be in contact directly To complete the arrangements that are necessary for the reaction a copper wire is dipped into the solution of cupric sulfate, and the other end is connected to the strip of zinc The two solutions are connected with an inverted U tube filled with a solution of sodium chloride, this tube is necessary to complete the electrical connections between the two electrodes, copper and zinc As the zinc dissolves at one electrode and copper is deposited at the other, a current of electricity flows through the wire, this current represents electrical energy that can be made to do work

It appears, therefore, that the most satisfactory measure of the driving force of a reaction is the work that can be obtained from the reaction, or better still, *the energy that is liberated by the reaction at constant temperature and pressure, and that can be converted into work if suitable mechanisms for its utilization are provided* This energy is the *free energy change* of the reaction We assume that the substances at the beginning of the reaction possess definite quantities of free energy, as do the substances produced by the reaction We have no means, however, of measuring these quantities, the absolute free energies of different substances *All that we can measure is the change in free energy of the entire system as the reaction occurs*

The chemist is interested in free energy changes because this information helps him to determine the possibilities of a chemical reaction, how nearly complete it will be,

how much product he can prepare from a given amount of the starting materials, and so on

For some reactions, the free energy change is approximately the same as the heat of the reaction (Table 36) In the reactions leading to the formation of some compounds, the free energy change is greater than the heat liberated If this is the case, the difference must be absorbed from the surroundings, which consequently become colder If the heat of the reaction corresponds to a larger amount of energy than the free energy change, a certain amount of heat will be given up to the surroundings This heat, of course, cannot be used to perform work All information of this kind is of value to the chemist in determining just what may be expected of a given reaction, most important of all, it tells him whether or not a given reaction can be used for his purposes

TABLE 36

Free Energy Changes and Heats of Formation *

Compound	Free Energy Change (gram calories per gram-molecular weight at 25°)	Heat of Formation (gram calories per gram-molecular weight at 25°)
Ammonia (gas)	+ 3,910	+ 10,950
Carbon dioxide (gas)	+ 94,260	+ 94,400
Carbon monoxide (gas)	+ 32,510	+ 26,400
Hydrogen sulfide (gas)	+ 7,840	+ 5,260
Nitric oxide (gas)	− 20,850	− 21,500
Water (vapor)	+ 54,507	+ 57,800

* The reactions involve the formation of the compounds from their elements A negative value indicates that energy is absorbed during the reaction

7 Energy of Activation

Both the change in free energy and the heat of the reaction by which water is produced from its elements are relatively large Why, then, do hydrogen and oxygen not combine readily and immediately at ordinary temperature? We touched upon this subject lightly on page 419 Before hydrogen and oxygen can react, their molecules must be broken up, that is, the bonds uniting the atoms of the diatomic molecules, H_2 and O_2, must be broken When these changes have occurred, the atoms may then combine to form molecules of water in which atoms of hydrogen and atoms of oxygen share electrons In the beginning, under ordinary conditions, there is no energy available to sever the bonds between atoms of the free elements When the reaction once starts, the energy released when atoms of hydrogen and oxygen combine will be sufficient to break the bonds between atoms of H_2 and O_2 — and more, too, because some is left over to appear as heat To start the reaction, additional energy must be given to the atoms or molecules so that they may be changed into the state that is necessary, if they are to form molecules of water This additional energy is called the *activation energy* of the reactants Substances may be activated — the additional energy required may be supplied — by an increase in temperature which results in collisions that are more effective in breaking bonds The addition of energy may also make valence electrons more readily available for transfers to other atoms or for forming shared electron pairs with other atoms, because, when energy is absorbed, then electrons are displaced from their normal energy levels and shifted to higher levels where they are farther removed from the nucleus and where, consequently, they are less completely under the influence of the nucleus of their parent atom Thus, in some instances, heat may completely remove one or more electrons from an atom, thus producing a positive ion Energy of activation may also be supplied by radiations, such as light or X-rays, or it may be supplied by bombarding atoms and molecules of the reactants with rapidly moving alpha and beta particles or other sub-molecular bits of matter Naturally, the energy of activation differs for different substances

ELECTROCHEMICAL CELLS

8. Electrical Units

We have described the passage of electricity through a conductor as a condition produced by

the flow of electrons (page 110) There is a certain degree of *resistance* that each conductor offers to this flow of electrons The unit of resistance is the *ohm,* which is defined as the resistance (at 0°) of a column of mercury 106 300 cm long and weighing 14 4521 g Electrons move through a conductor from a region of high electrical potential to one of lower potential at a rate proportional to the difference in potential The difference of potential is also called the *electromotive force* The unit of difference of potential is the *volt,* which is defined as the difference of potential required to cause a current of one ampere to pass through a conductor whose resistance is one ohm The *ampere* is the unit of the current's strength A current of one ampere will deposit 0 0011180 g, or 0 00001036 gram-atomic weight, of silver per second in the electrolysis of a solution containing silver ions The *quantity of electricity* that flows through a conductor is equal to the product of the current strength by the time in seconds The unit of quantity is the *coulomb*

$$\text{Coulombs} = \text{Amperes} \times \text{Seconds}$$

The current strength, difference of potential, and resistance are related as follows

$$\text{C (in amperes)} = \frac{\text{E (in volts)}}{\text{R (in ohms)}}$$

The *quantity of energy* associated with the passage of electricity through a conductor depends upon the quantity of electricity and the voltage (intensity) The unit of *electrical energy* is the *joule,* which is defined as the product of one coulomb by one volt

$$\text{Joules} = \text{Coulombs} \times \text{Volts}$$

Electrical power refers to the rate at which electrical energy is made available and used The unit of power is the *watt,* which is defined as one joule per second or one volt-ampere

$$\text{Watts} = \text{Amperes} \times \text{Volts}$$

One *horse-power* is equivalent to 746 watts The *kilowatt* is 1000 watts, and the *kilowatt-hour* is one kilowatt for one hour, or 3,600,000 joules

9 Measuring the Free Energy Changes of Reactions

The most reliable method of determining the free energy change of a reaction depends upon the measurement of the electromotive force (voltage) which is produced in an electrochemical cell or battery in which the reaction is carried out For electrical energy, the electromotive force is a measure of the intensity and therefore of the availability of the energy for the performance of work, just as temperature is the intensity factor for thermal energy The electromotive force which can be produced by means of a reaction, at a given temperature, is directly proportional to the free energy change of the reaction at that temperature If the conversion of the free energy change of the reaction into electrical energy is complete

Free energy change = electrical energy = volts × coulombs

Many oxidation-reduction reactions that liberate energy and that proceed by themselves — spontaneously — can be used to produce an electric current, *provided it is possible for the reaction to occur when the substances are not directly in contact* Oxidation must occur at one electrode, and reduction at the other, so that electrons will flow through a wire connecting the two Some reactions cannot be used in this manner to produce a current, the oxidation of carbon by oxygen, for example, occurs only when the two substances are directly in contact with each other

10. Production of Electrical Energy by Means of Oxidation-Reduction Reactions

Let us consider the simplest possible kind of an oxidation-reduction reaction, the direct combination of two elements For the two elements, let us select chlorine and zinc When metallic zinc is placed in a vessel filled with chlorine or is immersed in water saturated with chlorine, zinc is oxidized and chlorine is reduced This reaction involves a transfer of two electrons from a zinc atom to two chlorine atoms, each chlorine atom accepting one electron

$$Zn \longrightarrow Zn^{++} + 2 \text{ electrons}$$
$$Cl_2 + 2 \text{ electrons} \longrightarrow 2\, Cl^-$$

Now the free energy change of this reaction is positive; therefore, the reaction occurs spontaneously. If it is carried out as we have described — that is, if the zinc and chlorine are in contact with each other — the total free energy change, which represents the maximum work that the reaction can do, is converted into heat, which is absorbed by the solution, the container, and eventually by the surroundings of the container.

Strange as it may seem, the reaction between zinc and chlorine can be carried out under conditions so that the two elements are not in contact with each other. Only under these conditions is it possible to convert any of the energy, which is otherwise liberated as heat, into a useful form such as electricity. To show how the reaction between zinc and chlorine occurs when these elements are not in contact, let us place a solution of some inactive electrolyte in each of two beakers. Sodium chloride serves this purpose very well since it reacts with neither zinc nor chlorine and at the same time forms a solution of excellent conducting properties. A small glass tube bent into the form of the letter U, is also filled with the salt solution and is used as a conducting bridge (Figure 292) between the solutions in the two beakers. Into one of the solutions we now place a graphite electrode, and the solution itself is saturated with chlorine. A graphite electrode is selected because it is not acted upon by chlorine. We place a zinc rod or strip in the other solution, and connect this by means of a wire (copper) to the graphite electrode. We now have a simple *electrochemical cell*, which may be used as a source of an electrical current. At the surface of the zinc, atoms of this element pass into the solution as zinc ions (Zn^{++}), leaving two electrons, per atom, upon this electrode. The zinc becomes, therefore, the negative pole of the cell. At the graphite electrode, chlorine molecules are converted into chloride ions by removing two electrons, per molecule, from this electrode, which consequently becomes positively charged. Now electrons will flow out of the zinc through the wire and into the graphite, where they are, in turn, removed by the formation of the chloride ions from free chlorine. The flow of electrons through the wire connecting the zinc and the graphite constitutes an electrical current, which can be made to do useful work. When carried out in this manner, much less heat is liberated by the reaction as can be shown by observing the temperature attained in the solution, if, of course, some of the free energy is converted into electrical energy, there is less to appear as heat.

The electrons flow or move, of course, from the negative pole — where there is a greater concentration of them — to the positive pole — where there are fewer. According to an old convention, originating long before electrons were known, the current was assumed to flow from the positive to the negative pole. This convention is still sometimes used.

The function of the electrolyte in the cell described above, is to complete the electrical circuit

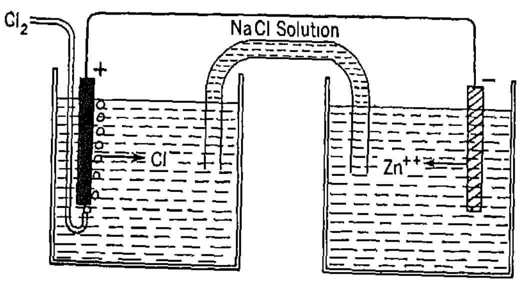


Figure 292 An Electrochemical Cell Based upon the Reaction $Zn + Cl_2 \rightarrow Zn^{++}\ 2\ Cl^-$

by making the liquid medium between the two poles of the cell a conductor. The tube serves as a conducting bridge by allowing the ions to migrate through the solution, the chloride ions migrate toward the graphite (positive) electrode, and the sodium ions migrate toward the zinc (negative) electrode. At the same time the tube prevents the chlorine and the zinc from coming in contact and reacting directly, as they would if both were placed in the same beaker

Other types of oxidation-reduction reactions can be used in similar cells to produce electrical energy. We might use chlorine in one half of the cell and a solution of ferrous sulfate ($FeSO_4$) in the other, with small pieces of platinum foil serving as the electrodes This reaction involves the conversion of ferrous ion (Fe^{++}) into ferric ion (Fe^{+++}), each ferrous ion giving up one electron to the electrode with which its solution is in contact At the other electrode chlorine molecules are changed into chloride ions as before

11. Equilibrium Between a Metal and a Solution of Its Ions

Let us consider a strip of zinc in contact with a solution containing zinc ions Two opposing reactions are now possible. The atoms of zinc may pass from the strip of metal into the solution as zinc ions

$$Zn \longrightarrow Zn^{++} + 2 \text{ electrons.}$$

The zinc ions which are already in the solution may remove electrons from the strip of metal and be converted into neutral atoms

$$Zn^{++} + 2 \text{ electrons} \longrightarrow Zn^{\circ}$$

The first of these reactions depends upon a characteristic property of zinc — upon the ease with which the atom will liberate two electrons Every metal has a characteristic tendency to pass into the ionic state by losing electrons, this tendency is sometimes called the solution pressure of the metal

For each Zn^{++} ion produced, two electrons are left on the strip of metallic zinc A difference of potential between the metal and the solution is thus produced and the metal, as a result of the electrons that accumulate on it, has a negative charge with respect to the solution

The second reaction — the conversion of ions into neutral atoms of the metal — causes electrons to be removed from the metals Here again, a difference of potential between the metal and the solution results, but in this case the metal has a positive charge with respect to the solution The discharge of the ions occurs at a rate that depends upon the number of zinc ions that come into contact with the surface of the metal Let us speak of this reaction as the *ion-discharging* tendency, it is referred to, also, as the osmotic pressure Depending as it does upon collisions of ions with the metal, this tendency will vary with the rate at which the ions move, and therefore will be different for different temperatures It will also vary, at a given temperature, with the concentration of the ions, being strongest when the concentration is greatest *The rate at which the ions are discharged depends, also, upon the electrostatic force of attraction between the positive ions and the metal, which has a negative charge as a result of the first reaction* This condition gives rise to a difference of potential, or electromotive force (e m f) between the metal and the solution, and under the influence of this difference of potential, the positive ions will move toward the metal, at a rate which is greatest when the e m f has its maximum value

If a metal is placed in contact with a solution of its ions, either the solution pressure or the tendency of the ions to precipitate may be the greater The actual result will depend upon the metal used and the concentration of ions in the solution Let us consider the two possibilities

(1) If the metal is at least fairly active, and if the concentration of the metal's ions is not extremely great, the solution pressure of the metal will be the stronger of the two tendencies Under these conditions, the metal will pass into the solution as ions

(reaction 1), leaving electrons on the undissolved metal. For active and moderately active metals the solution pressure overbalances the effect of any concentration of the metals' ions that can be obtained.

(2) If, however, the concentration of the ions of the metal is sufficiently great, and especially if the metal is not very active, it may happen that the rate of discharge and deposition of the ions upon the surface of the metal will be greater than the rate of formation of ions from the metal. In this event, the ions will be deposited, giving a *positive charge to the metal* and setting up an e m f between the metal and the solution.

It will be noted that both possibilities that we have just described result in an e m f that opposes the very reaction that produces the e m f. Under the first conditions — when solution pressure is the stronger — the e m f is produced as the ions of the metal pass into the solution, leaving a negative charge upon the metal. This charge, however, causes the positive ions of the metal to be attracted back toward the metal, and therefore increases the tendency of the ions to be discharged. But if the electrolytic solution pressure represents the weaker tendency, then the e m f depends upon the production of a *positive* charge upon the metal, and as this charge grows larger, it causes the ions to be attracted less strongly toward the metal.

It is evident, therefore, that the e m f produced between the metal and the solution depends upon the difference between (1) the tendency of the ions to form as a result of the metal's solution pressure and (2) the tendency of the ions to deposit as determined by their concentration. By measuring the electromotive force, or difference of potential, that results when each of a series of metals is placed in contact with a solution of its ions, we may determine the relative order of magnitude of the electrolytic solution tension of the different metals. In order that this comparison can be made, the concentrations must be comparable, or more strictly speaking, the activities (page 442) of the ions of the different metals must be the same.

12 The Hydrogen Electrode

The measurement of the potential difference between a metal and a solution of its ions is not so simple as it may appear. This potential cannot be measured, for example, by connecting one end of a voltmeter with the metal and the other with the solution.

In practice, the metal and a solution of its ions (of known concentration) is used as one half of an electrochemical cell, and an electrode of constant potential difference — a standard electrode — is used as the other half of the cell. The *hydrogen electrode* can be used for this purpose.

This electrode consists of a small platinum foil coated with black, spongy platinum. The metallic foil is placed in a solution containing hydrogen ion (at unit activity), and pure hydrogen is bubbled into the solution under a pressure of one atmosphere. The platinum adsorbs hydrogen, which establishes equilibrium with the hydrogen ions in the solution:

$$H_2 \rightleftarrows 2\ H^+ + 2\ \text{electrons}$$

The platinum and its adsorbed hydrogen act, therefore, as an electrode of hydrogen, and a potential difference is set up between the solution and this electrode.

13 Measurement of Electrode Potentials

The electrode potential of a metal, such as zinc, is the potential produced when the

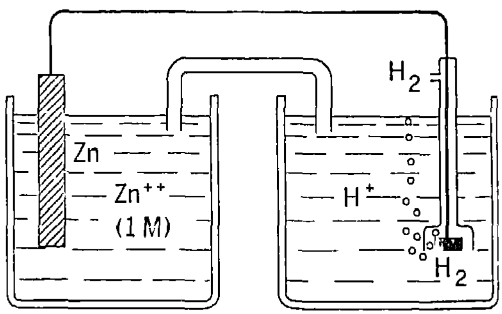


Figure 293 The Measurement of Electrode Potentials

This cell explains the theoretical basis of the method; in practice, electrodes other than the hydrogen electrode are usually employed, but their potentials are expressed in terms of the hydrogen potential.

metal is immersed in a solution containing a definite concentration of the ions of the metal. To measure the electrode potential of a metal an electrochemical cell is set up, consisting of the metal and a solution of its ions as one half of the cell and a hydrogen electrode (or some other standard electrode) as the other half (Figure 293). The two halves of the cell are connected by a curved glass tube filled with a solution of potassium chloride, or some other electrolyte, and also by a wire that connects the metal with the platinum foil of the hydrogen electrode. The potential difference of the cell as a whole can now be measured.

The result of this measurement consists of the combined effects of the potential difference between the metal and the solution in which it is immersed, the potential difference between free hydrogen and hydrogen ions, and the potential difference between the solutions, themselves. Of the factors composing the total electromotive force of the cell, the potential of the hydrogen electrode may be kept constant in the study of the potentials of different metals, the potential difference between the two solutions is made small by using the connecting tube filled with a solution of potassium chloride, and, since this KCl-bridge is used in all the cells, the potential between the solutions may be disregarded without introducing serious errors. The potential of the hydrogen electrode is usually defined arbitrarily as zero for the sake of convenience. When this is done, *the entire electromotive force of the cell may be regarded as the difference of potential between the metal and its solution.* The measured potential of this electrode is, consequently, not the real potential, which would be equal to the observed potential corrected for the potential of the hydrogen electrode. However, the latter is constant for the potential measurements of a series of metals, and when these potentials are to be compared, this correction need not be made. The e.m.f. values obtained by such measurements are called the electrode potentials of the metals.

Instead of the hydrogen electrode, one half of the cell may consist of a *calomel*, Hg_2Cl_2, electrode. Metallic mercury is placed in a solution of 1 N potassium chloride, the solution is saturated with mercurous chloride, and an excess of solid mercurous chloride, or calomel, is added. As measured against the hydrogen electrode, the potential of the calomel electrode is + 0.28 volt.

14. The Electrochemical Series

Measurements of the electrode potentials of different metals made in the manner described in the preceding section may be used to determine the relative positions of these metals in the electrochemical series. When used as electrodes in one half of the cell, some metals will dissolve, forming positive ions. The formation of the ions leaves electrons upon the metal, which consequently acquires a negative charge. If the metal is connected by a conductor (external to the solution) with the hydrogen electrode, these electrons will flow from the metal to the hydrogen electrode, where they are used to convert hydrogen ions into neutral atoms of hydrogen. This condition results whenever the metal has a greater tendency to form positive ions (by losing electrons) than hydrogen has. The electromotive force of such a cell, in which zinc (and Zn^{++} ions at unit activity) is used as the metal, is 0.76 volt. This is called the electrode potential of zinc. It is given a *negative* sign (page 634), since zinc is the negative pole of the cell. When other metals are used, the electromotive force of the cell will have different values, depending upon the relative tendency of the metal (as compared with hydrogen) to give up positive ions to the solution. Lead, for example, gives an electromotive force of only 0.12 volt, because its atoms have a weaker tendency than zinc atoms to become positive ions. Or, to put the matter in another way, there is only a slight difference between lead and hydrogen in their tendencies to change into positive ions. It is clear, therefore, that if we measure the electromotive force of cells in which different metals

are used, the results will give us the order of these metals in the electrochemical series, in which the relative position of a metal depends upon the ease with which its atoms lose electrons and become positive ions.

When we replace zinc or lead with copper, we find that hydrogen has a stronger tendency to form positive ions than the metal. Hence, if we connect a normal hydrogen electrode to a strip of copper immersed in a solution of a cupric salt in which the activity of the cupric ions is unity, cupric ions are changed into neutral atoms, and the copper becomes the *positive* pole of the cell. At the hydrogen electrode, hydrogen molecules are changed into hydrogen ions, thus giving this electrode a negative charge. The electromotive force of this cell is 0.34 volt, which is the electrode potential of copper. We give it a *positive* sign (Table 37), because copper is the positive pole of the cell in which the measurement is made. Copper becomes positively charged with respect to the normal hydrogen electrode.

If the non-metallic elements are included in the electrochemical series we find that they possess relatively high *positive* potentials. This condition depends upon the fact that the non-metals produce negative ions when they go into solution, and the neutral elements — the electrode — are left with a positive charge.

The table of potentials (Table 37) contains the electrode potentials of some of the non-metals as well as both active and inactive metals. The positions of the elements

TABLE 37

Electrode Potentials *

Element	Ion	Reaction at the Electrode	Potential (volts)
Potassium	K^+	$K \rightleftarrows K^+$	− 2.92
Calcium	Ca^{++}	$Ca \rightleftarrows Ca^{++}$	− 2.76
Sodium	Na^+	$Na \rightleftarrows Na^+$	− 2.71
Magnesium	Mg^{++}	$Mg \rightleftarrows Mg^{++}$	− 1.86
Aluminum	Al^{+++}	$Al \rightleftarrows Al^{+++}$	− 1.70
Manganese	Mn^{++}	$Mn \rightleftarrows Mn^{++}$	− 1.1
Zinc	Zn^{++}	$Zn \rightleftarrows Zn^{++}$	− 0.76
Sulfur (at Pt electrode)	$S^=$	$S \rightleftarrows S^=$	− 0.55
Iron	Fe^{++}	$Fe \rightleftarrows Fe^{++}$	− 0.44
Cadmium	Cd^{++}	$Cd \rightleftarrows Cd^{++}$	− 0.40
Cobalt	Co^{++}	$Co \rightleftarrows Co^{++}$	− 0.28
Nickel	Ni^{++}	$Ni \rightleftarrows Ni^{++}$	− 0.23
Tin	Sn^{++}	$Sn \rightleftarrows Sn^{++}$	− 0.14
Lead	Pb^{++}	$Pb \rightleftarrows Pb^{++}$	− 0.12
Hydrogen	H^+ (or H_3O^+)	$H_2 \rightleftarrows 2\,H^+$	− 0.00
Copper	Cu^{++}	$Cu \rightleftarrows Cu^{++}$	+ 0.34
Silver	Ag^+	$Ag \rightleftarrows Ag^+$	+ 0.80
Mercury	Hg^{++}	$Hg \rightleftarrows Hg^{++}$	+ 0.80
Iodine	I^-	$2\,I^- \rightleftarrows I_2$	+ 0.53
Bromine (at Pt electrode)	Br^-	$2\,Br^- \rightleftarrows Br_2$	+ 1.07
Chlorine (at Pt electrode)	Cl^-	$2\,Cl^- \rightleftarrows Cl_2$	+ 1.36
Gold	Au^{+++}	$Au \rightleftarrows Au^{+++}$	+ 1.36
Fluorine	F^-	$2\,F^- \rightleftarrows F_2$	+ 2.85

* The electrode potentials which are given in this table are based upon comparisons with the normal hydrogen electrode, which is arbitrarily taken as having a potential of 0.00 volts. The temperature is 25° C., and the pressure of the hydrogen is one atmosphere.

The concentrations of the ions in the different solutions are 1 molar or, as more accurately expressed, the values as given are for an *activity* (page 442) *of unity*. The higher a metal stands in this list, the more easily oxidized are its atoms and the harder to reduce to the free element are its ions. The non-metals lowest in the list are the best oxidizing agents. Their ions are the most difficult to oxidize to their free or uncombined state.

in this table represent the relative ease with which the elements can be oxidized by losing electrons Those at the top are most easily oxidized Conversely, the free non-metals and the metallic ions at the bottom are most easily reduced and serve, therefore, as the best oxidizing agents This property results from the tendency of the atoms of these elements to attract electrons very strongly and to a very slight tendency on their part to give up any of the electrons that they possess or which they have acquired in chemical reactions from other elements

The positive sign of the lower values in this table indicates that these electrodes would act as the positive poles of cells made up of these electrodes and the normal hydrogen electrode

TYPES OF ELECTROCHEMICAL CELLS

15 The Daniell Cell

In the Daniell cell electrical energy is made available by means of the reaction between metallic zinc and cupric ions

$$Zn^0 + Cu^{++} \longrightarrow Zn^{++} + Cu^0$$

The construction of the cell is shown in Figure 294 The electrodes are made of metallic zinc and copper Each electrode is placed in a solution of the ion corresponding to the metal, and the solutions are connected by means of a siphon U tube If solutions containing metallic ions at unit activity are used, the potential difference between copper and the solution of cupric ions will amount to 0 34 volt and will be so directed that the copper electrode is posi-

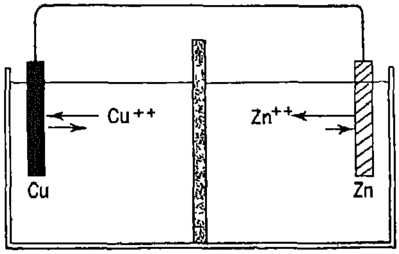


Figure 294 The Daniell Cell

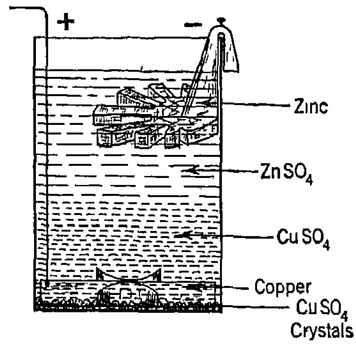


Figure 295 The Gravity Cell

tively charged toward the solution The difference of potential between zinc and a solution containing Zn^{++} ions at unit activity is 0 76 volt, and the zinc electrode is negatively charged (Table 37) as compared with the solution If a wire is used to connect the two metals (outside the solution), an external circuit is made, and electrons flow from the zinc toward the copper The differences of potential produced at the two electrodes act in the same direction, namely, to cause electrons in the external circuit to flow toward copper For this reason the electromotive force of the cell is equal to the sum of the two electrode potentials

$$0\ 34 + 0\ 76 = 1\ 10 \text{ volts}$$

This is the theoretical voltage of the Daniell cell in which solutions containing Zn^{++} and Cu^{++} ions at unit activity are used If solutions containing different ionic concentrations are used, the voltage will vary The voltage of the cell may be increased by using more dilute solutions of zinc ion and more concentrated solutions of cupric ion Can you show why these changes in concentration should favor the production of a higher e m f ?

The gravity cell makes use of the same reaction as the Daniell cell The copper electrode consists of three sheets of copper which are fastened together and placed on the bottom of the cell The metallic copper is placed in a saturated solution of cupric sulfate. To keep the solution saturated, crystals of cupric sulfate are placed in the bottom

of the vessel To provide more surface a branched (crowfoot) zinc electrode is used This is suspended near the top of the cell in a dilute solution of zinc sulfate, which floats on the heavier solution of cupric sulfate When the two metals are connected externally by means of a wire, electrons flow through the wire from zinc to copper, since zinc becomes negatively charged by the reaction

$$Zn^0 \longrightarrow Zn^{++} + 2 \text{ electrons},$$

while copper is positively charged by the discharge of cupric ions

$$2 \text{ electrons} + Cu^{++} \longrightarrow Cu^0$$

These reactions maintain the condition required for the flow of electrons through the external circuit At first the voltage is comparatively high, but it falls off slowly as the zinc passes into solution, since the concentration of the zinc ions in the solution surrounding the zinc electrode gradually increases As the concentration of the zinc ion increases, the zinc electrode becomes less negative, and the electrode potential decreases (page 635)

16 Concentration Cells

We have seen that the difference of potential between a metal and a solution containing the ions of the metal depends, at a given temperature, upon the concentration of the ions It is possible, therefore, to construct a cell by using two electrodes of the same metal, if one electrode is placed in a concentrated and the other in a dilute solution of the ions of the metal Strips of zinc may be used as the electrodes, and these may be placed in two solutions containing different concentrations of zinc sulfate The same chemical reaction occurs at the two electrodes

$$Zn^0 \longrightarrow Zn^{++} + 2 \text{ electrons}$$

Since the electrode potential depends upon the concentration of zinc ions in the solution around the electrode, the electrode in the more dilute solution becomes more strongly negative toward the solution than the other If the two zinc electrodes are connected externally, by a wire, the electrode in the more dilute solution will be negative toward the electrode in the more concentrated solution, and electrons will flow from the former to the latter As the electrons flow away from the negative zinc electrode, atoms of zinc will leave this electrode and pass into the solution as zinc ions, thus re-establishing the negative condition As the electrons flow into the less negative electrode, zinc ions from the concentrated solution will be discharged and will plate out on the zinc The flow of electrons through the wire prevents the establishment of equilibrium at the electrodes As action continues the concentrations of the two solutions become more nearly the same, and the potential difference between the electrodes decreases When the concentrations of the two solutions become equal, the potential difference becomes zero Regardless of the difference in the concentrations of the solutions, the electromotive force of concentration cells is relatively small as compared with that of other electrochemical cells For this reason, concentration cells are not practical sources of electrical energy

17 The Dry Cell

This cell differs from others in containing materials that are largely in the solid state The outside of the cell is a zinc cup, which acts as the negative electrode This cup is lined with porous paper, which separates the zinc from the materials in the center A carbon rod in the center of the cell acts as the other electrode In the space around this rod there is pressed a moist mixture of ammonium chloride, manganese dioxide, a little zinc chloride, and some porous, inactive solid The cell reaction consists in the conversion of zinc into zinc ions (oxidation) at the outer electrode, and the conversion of the ammonium ion into ammonia and hydrogen at the carbon electrode (reduction)

$$Zn^0 \longrightarrow Zn^{++} + 2 \text{ electrons}$$
$$2\ NH_4^+ + 2 \text{ electrons} \longrightarrow 2\ NH_3 + H_2$$

Since the first of these reactions leaves electrons upon the zinc, this electrode becomes the negative pole of the cell The second reaction removes electrons from the carbon

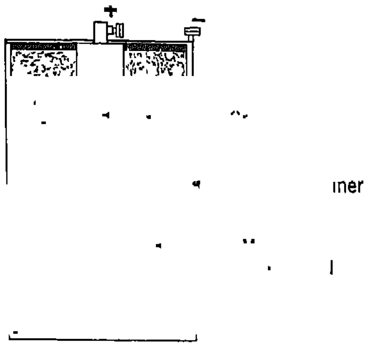


Figure 296 The Dry Cell

rod, which consequently is made the positive pole The ammonia that is liberated reacts with the zinc ions to form complex ions $(Zn(NH_3)_4^{++})$, thus reducing the concentration of zinc ion and making it possible for the zinc electrode to become more negative

The top of a dry cell is sealed with wax or pitch to prevent the evaporation of water The name "dry cell" is evidently a misnomer since water is absolutely necessary in the mixture between the two electrodes The presence of water makes possible a solution in which ammonium chloride can liberate ammonium ions, and into which the zinc ions may pass from the zinc electrode

18 Polarization

Hydrogen collects on the carbon electrode of the dry cell and covers it with an insulating layer that increases the resistance of the cell by making it difficult for the ammonium ions to reach the electrode Furthermore, this hydrogen sets up an electromotive force (hydrogen-electrode potential) by tending to pass into the solution as hydrogen ions This change produces a potential difference, between the carbon electrode and the solution, that opposes the potential resulting from the discharge of ammonium ions, since the formation of hydrogen ions tends to make this electrode negative, whereas it must be the positive pole of the cell The condition arising from the collection of hydrogen on the carbon is called *polarization* If not prevented, polarization soon reduces the e m f of the cell to zero Manganese dioxide is added to act as a *depolarizer* by reacting with the hydrogen which is set free

$$MnO_2 + H_2 \longrightarrow H_2O + MnO$$

When a dry cell is used for a short time as a source of current, the hydrogen collects more rapidly than it is oxidized, the cell becomes polarized, and the e m f between the electrodes drops During a period of rest, the hydrogen that has collected is completely oxidized, and the e m f again rises to its maximum voltage (about 1 5)

The dry cell is known as a depolarizing cell Polarization may occur in certain other types of cells that contain no depolarizing substance The Daniell cell is one of the non-polarizing type, since no substance is liberated at either electrode to set up an opposing e m f

19. Metallic Couples

When a strip or rod of zinc is placed in a solution of hydrochloric acid, hydrogen is liberated on the surface of the metal, and the metal passes into the solution We can picture the changes occurring at the point of contact between solution and zinc as follows Atoms of zinc pass into solution as Zn^{++} ions and, as each ion is formed, two electrons are left on the metal Hydrogen ions in contact with the metal remove these electrons and become neutral atoms of hydrogen The atoms then form molecules, which collect in bubbles of gas and finally escape from the solution or cling to the surface of the zinc

Let us now consider a solution of the acid in which strips of both zinc and copper are placed and are either allowed to touch or are connected by a wire We may now observe that the zinc continues to dissolve, but hydrogen is liberated on the surface of the copper As zinc ions are formed, electrons are left on the zinc, as before, but they are transferred to the copper where they are used to convert hydrogen ions into neutral atoms and molecules of hydrogen, it is on the surface of copper, therefore, that hydrogen is liberated

Two metals in contact, as the copper and zinc combination that we have just described, form a *metallic couple*

Pure zinc does not dissolve readily in hydrochloric acid, because the metal is quickly covered with a protecting layer of hydrogen that prevents the hydrogen ions from coming into contact with

the surface of the metal, which therefore maintains its negative charge. This charge on the metal prevents more zinc ions from forming; in fact, it attracts the positive zinc ions already in the solution and increases the tendency of these ions to deposit (page 632). If, in some manner, the hydrogen gas is prevented from collecting on the surface of the zinc, the hydrogen ions will remove the negative charge of the metal and thus destroy the attraction of the metal for the zinc ions in the solution. This is what happens in a metallic couple of zinc and copper.

Impure, or ordinary, grades of zinc contain small crystals of copper and other metals, and these crystals form numerous metallic couples with the zinc. Hydrogen is liberated on the surfaces of these small crystals of other metals and the zinc, with a surface left free and clean, readily dissolves.

20. Electroplating

In the manufacture of many metallic articles — tableware, hardware, plumbing fixtures — one metal is often covered with another, sometimes to protect the first metal from oxidation and sometimes to give a metal-like iron a more pleasing appearance. The article to be plated is placed in a bath containing a salt of the metal that is to be deposited. The article to be plated is made the cathode and the metal to be deposited is made the anode of the cell.

The deposit of metal must form a layer of fairly uniform thickness, and it must adhere tightly to the metal underneath. Careful control is necessary to attain this result, because the deposit may, under certain conditions, consist of large crystals, a loose powder, or a spongy mass. The character of the deposit varies with many conditions, such as the temperature, the concentration of the ions, the surfaces of the anode and cathode, and the presence of other substances in the electrolyte. In many instances substances are added to reduce the concentration of the metallic ion, thus causing the metal to plate out more slowly. The addition of potassium cyanide, KCN, to a solution of silver nitrate, for example, serves this purpose, because it forms the complex silver-cyanide ion, $Ag(CN)_2^-$, which is very slightly ionized, and thus reduces the concentration of Ag^+ ion in the solution. *Addition agents*, such as glue, also have a pronounced effect upon the character of the layer of electroplated metal.

21. The Storage Battery

As its name implies, the storage battery acts as a cell in which energy may be stored. When the battery is charged, electrical energy is supplied and is used to produce certain substances which later may take part in an oxidation-reduction reaction, which serves to produce a difference of potential and hence makes possible the generation of an electrical current. The lead storage battery is the most familiar, and we shall use this battery to illustrate the reactions involved in storage batteries in general.

In a lead storage battery which has been discharged, both of the poles are covered with a deposit of lead sulfate ($PbSO_4$). The solution in the battery consists of a dilute solution of sulfuric acid. To charge the battery we connect the negative pole, or the pole which acts as the negative one when the battery is charged, to the negative end of an electrical circuit, in which there is a generator producing a direct current of about 110 volts. The positive pole of the battery is connected to the other end of this circuit. The generator, therefore, adds electrons to the pole of the battery marked *A*

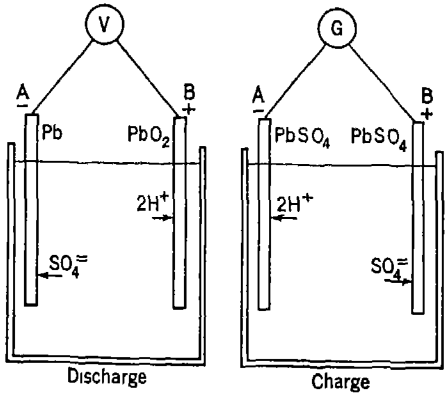


Figure 297 The Lead Storage Battery

and removes them from B. We may assume that, at the pole marked A, the lead of the lead sulfate is reduced to metallic lead, and that the sulfate ion is released in the solution.

$$2\,e + (Pb^{++}SO_4^{=}) \longrightarrow Pb + SO_4^{=}$$

At the other pole (B), the lead of the lead sulfate is oxidized and is deposited as lead dioxide (PbO_2), each atom of lead giving up two more electrons to the pole as this reaction takes place.

$$(Pb^{++}SO_4^{=}) + 2\,H_2O \longrightarrow PbO_2 + (2\,H^+ + SO_4^{=}) + 2\,H^+ + 2\,e$$

The complete reaction which occurs during charging may be represented by the following equation:

$$2\,PbSO_4 + 2\,H_2O \longrightarrow Pb + PbO_2 + 2\,(2\,H^+ + SO_4^{=})$$

Since sulfuric acid is produced as the battery is charged, the extent to which the charging has been completed can be determined by measuring the specific gravity of the solution from time to time.

The fully charged battery may now be used as a cell to liberate electrical energy. The negative pole of the cell consists of a lead electrode, and the positive pole is the lead dioxide. During its discharge, the lead of the pole marked A is converted into lead ion which, in turn, is precipitated as lead sulfate, since this substance is only slightly soluble. This reaction leaves electrons on the pole where it occurs.

$$Pb \longrightarrow Pb^{++} + 2\,e$$
$$Pb^{++} + SO_4^{=} \longrightarrow PbSO_4$$

At the other pole (B), hydrogen ion is probably converted into free hydrogen.

$$2\,H^+ + 2\text{ electrons} \longrightarrow 2\,(H)$$

This hydrogen then reduces the lead dioxide to PbO.

$$2\,(H) + PbO_2 \longrightarrow H_2O + PbO$$

Lead dioxide is basic and reacts with sulfuric acid to form lead sulfate and water.

$$PbO + (2\,H^+ + SO_4^{=}) \longrightarrow PbSO_4 + H_2O$$

The complete reaction which occurs when the battery is used to produce an electrical current is represented by the following equation:

$$Pb + PbO_2 + (2\,H^+ + SO_4^{=}) \longrightarrow 2\,PbSO_4 + H_2O$$

This reaction removes electrons from pole B. Hence, during discharge electrons flow in the external circuit from A to B. Both lead and lead dioxide are converted into insoluble lead sulfate, which is deposited on the electrodes, and the sulfuric acid is largely removed, giving a solution of lower specific gravity. The fully charged cell has a voltage of about 2.2 volts, and its solution has a specific gravity of about 1.2. The voltage of the battery, when it is ready to be charged again, is about 1.9, and the specific gravity of the solution is about 1.05. The battery may be damaged by allowing it to stand in the discharged condition; discharge should, therefore, never be complete. Damage may also result from over-charging.

The other cells which we have described in this chapter are called *primary* cells in contrast to the storage battery. In primary cells, the production of electrical energy depends upon the formation of the products of an oxidation reaction at one electrode and those of a reduction reaction at the other. There is no recharging of a primary cell, except by providing a new supply of the substances which are oxidized and reduced. In the storage battery the production of electrical energy also results from an oxidation-reduction reaction, but this reaction occurs as a sort of secondary change, following the passage of a current of electricity through the cell. This current converts inactive materials in the battery into substances which later may take part in the oxidation-reduction reaction. In other words, energy is first stored in the battery by converting electrical energy into chemical energy. Later, the chemical energy is changed again into electrical energy. This process of storing and discharging energy can be repeated over and over again.

In the Edison storage battery, iron and hydrated nickel trioxide replace lead and lead dioxide as plates, and the electrolyte is a

solution of sodium hydroxide The reaction is

$$Fe + Ni_2O_3 + 3\,H_2O \underset{\text{Charge}}{\overset{\text{Discharge}}{\rightleftarrows}} Fe(OH)_2 + 2\,Ni(OH)_2$$

Review Exercises

1 What are some of the ways in which the energy radiated by the sun is stored up in systems possessing relatively high free energies?

2 What are some of the forms of energy that may be liberated during chemical reactions or that may be consumed in reactions?

3 How is the heat of a reaction measured? What is the unit that is used in expressing the heats of reactions?

4 Calculate the heat of formation of carbon monoxide from the following data

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 94{,}390 \text{ cal}$$
$$2\,CO + O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + 136{,}560 \text{ cal}$$

5 Explain the following terms energy of activation, calorimeter, joule, concentration cell

6 Define heat, temperature, free energy change of a reaction

7 A current of five amperes is passed through a solution of silver nitrate for ten minutes, the same quantity of current is also passed through a solution of cupric sulfate for five minutes What weights of silver and copper are liberated at the cathodes in the two experiments?

8 What are some of the essential conditions that must be fulfilled before a chemical reaction can be used to produce a current of electricity?

9. Explain solution pressure of a metal Why does it vary for different metals?

10. How are the positions of the metals in the electrochemical series determined?

11 What factors determine the electromotive force that exists between a metal and a solution of its ions?

12 Why do some metals have a positive electrode potential, while others have a negative potential?

13 Describe the hydrogen electrode and explain how it is used in determining the electrode potentials of the metals

14 Calculate the electromotive force of cells made of the following metals and solutions of their ions, assuming the concentrations of the ions are the same as those used in Table 37 nickel and copper, zinc and mercury, aluminum and copper, zinc and lead, aluminum and gold

15 Draw a diagram of an electrochemical cell that might be used for the generation of an electric current from each of the reactions mentioned in question 14

16 Draw a diagram of a cell that might be based upon the use of the reaction between iron and chlorine to generate an electrical current What materials would you use as the electrodes?

17 Describe the construction and operation of the following cells Daniell, gravity, concentration cell, dry cell.

18 Describe the construction of a lead storage battery and explain the nature of the chemical changes that occur during charging and discharging

19 What causes a cell to become polarized? How is the dry cell depolarized?

20 In producing a substance by electrolysis, should one use a direct or alternating current? Explain

21 Chlorine is produced by the electrolysis of a solution of NaCl in a cell operated at a voltage of 2.4 Calculate the cost of the energy used in the production of 10 kilograms of chlorine at 12 cents per kilowatt hour

22 What weight of copper will be deposited by electrolysis when a current of 3 amperes is passed through a solution of cupric chloride, $CuCl_2$, for one hour?

References for Further Reading

Blum, W , and G H Hogaboom, *Principles of Electroplating and Electroforming* New York McGraw-Hill Book Company, 1930

Creighton, H J , and W A Koehler, *Electrochemistry, vols I and II* New York John Wiley and Sons, 1935

Mantel, C L , *Industrial Electrochemistry* New York McGraw-Hill Book Company, 1940

Vinal, G W , *Storage Batteries* 3d ed , New York John Wiley and Sons, 1940

Primary Cells *J Chem Ed* , **4**, 770 (1927), **6**, 117 (1929).

41

THE METALS

Metallum est corpus minerale fusibile et sub malleo ex omni dimensione extensibile

GEBER

1. Introduction

The remaining chapters of this book will deal with the metals We became familiar with the general chemical properties of these elements when we studied the alkali metals in an earlier chapter (page 375) In framing a proper definition of *a metal* we may recall, from previous discussions, that it is an element whose hydroxide acts as a base, and that its simple salts contain the element as a simple positively charged ion (cation), e g, Na^+ In contrast, we also recall that the hydroxides of the non-metallic elements act as acids, and that these elements are present in salts either as simple negatively charged ions, e g, Cl^-, or as parts of negatively charged radicals, such as $SO_4^=$

The atoms of the metals contain relatively small numbers of electrons — usually one, two, or three — in their outermost group, while the atoms of the non-metals have a larger number Sodium, for example, has a single electron in its outer shell, while chlorine has seven The metals tend, therefore, to form ionic compounds in which their atoms lose electrons, which are transferred to non-metals The atoms of the non-metals tend to acquire electrons from metals, becoming negative ions in ionic compounds They also often share electrons with one another, forming covalent compounds or radicals We should also recall that, chemically speaking, there is no sharp dividing line between the metals and the non-metals Some elements form hydroxides that act either as an acid or a base, and they appear in solutions of their salts both as simple positive ions and in negatively charged radicals Other elements that display two or more valences form compounds like those of the metals, when they are in their lower valence states, and compounds like those of the non-metals when they have higher valences

2 The Structure of Metals

Most of the general physical properties of metals — ductility, malleability, electrical conductivity, luster, and other characteristics — can be explained by the structures of their crystals In these crystals the atoms are closely packed, with each atom in contact with several others and all arranged in a closely packed pattern, such as the face-centered or hexagonal type of lattice (page 241) The units of the lattice are really positive ions rather than atoms of the metal All, or at least most, of the valence electrons are separated from their atoms and are scattered throughout the crystal These electrons are mobile and act as binding agents to hold the positive ions of the metal together We therefore find in metallic crystals a different type of binding force than that which exists in ionic or covalent compounds It is sometimes called metallic binding or *metallic valence*

The difference between the crystal structure of a metal and that of an ionic compound, such as sodium chloride, is shown by Figure 128. The crystal of sodium chloride is not ductile or malleable; the ions cannot be rolled out into a sheet or drawn out into

TABLE 38

Physical Properties of Some of the Metals *

Metal	Density	Melting point °C	Boiling point °C	Specific heat	Electrical resistance	Thermal Conductivity
Aluminum	2.702	660	1800	0.217	2.62	0.461
Beryllium	1.8	1350	1500	0.397	18.5	
Bismuth	9.8	271	1450	0.030	115	0.018
Calcium	1.55	810	1200	0.149	4.6	0.221
Chromium	7.1	1615	2200	0.110	2.6	
Copper	8.92	1083	2300	0.093	1.69	0.92
Gold	19.3	1063	2600	0.032	2.4	0.744
Iron	7.86	1535	3000	0.113	10	0.141
Lead	11.34	327.5	1620	0.031	21.9	0.083
Magnesium	1.74	651	1110	0.248	4.46	0.376
Manganese	7.2	1260	1900	0.107	5	
Mercury	13.546	− 38.87	356.9	0.033	95.8×10^{-6}	0.025
Molybdenum	10.2	2625	3700	0.072	4.77	0.346
Nickel	8.9	1452	2900	0.109	6.9	0.140
Platinum	21.45	1755	4300	0.032	10.5	0.167
Silver	10.5	960.5	1950	0.056	1.62	1.006
Sodium	0.97	97.5	880	0.290	4.6	0.317
Tantalum	16.6	2850	4100	0.036	15	0.130
Tin	7.31	231.85	2260	0.054	11.4	0.153
Tungsten	19.3	3370	5900	0.034	5.48	0.383
Zinc	7.14	419.4	907	0.092	6	0.265

* Heat or thermal conductivity is expressed as calories transmitted per second through metal 1 cm. thick and 1 sq. cm. in area at a temperature difference of 1° C. between the two sides of the plate. Specific heats are expressed in calories per gram per degree C. Electrical resistance is expressed as millionths of ohms of resistance by a metal cube, 1 cm. on each edge.

a wire, because the positive and negative ions occupy alternate positions, and the crystal cannot be flattened out into a thin layer without destroying this arrangement. In the crystal of a metal all the parts of the lattice are the same, and therefore they can be displaced from their original positions without destroying the crystalline arrangement, which is the same in a sheet or a small wire as it is in a large mass of the metal.

The valence electrons that bind the atoms of the crystal together must not be very firmly held, because under a difference of potential they are free to move along the metal in the direction of the positive terminal. Their places are taken by electrons that flow into the metal from the negative terminal. This movement of electrons accounts for the electrical conductivity of the metals.

3 The Occurrence of the Metals

After oxygen and silicon, the six next most abundant elements in the earth's crust are metals: aluminum, iron, calcium, sodium, potassium, and magnesium. Manganese, barium, chromium, vanadium, nickel, and strontium are the only other metals present in the earth's crust to an extent greater than 0.01 per cent. The importance of these elements as free metals, however, does not depend upon their relative abundance as a part of the earth's crust. Instead, their importance is determined by the occurrence of the free metal, or its compounds, in deposits at least moderately rich in metal-content, upon the ease with which these deposits can be converted into the metal, and upon the useful properties of the metal. It happens, therefore, that some of our most widely used metals are not very abundant in nature,

while others that are relatively abundant are used very little. Until practical and inexpensive methods of producing metallic aluminum from some of the compounds in which the element occurs in nature were discovered not many years ago, very little aluminum was produced, although it is the most abundant of the metals. Even yet, aluminum is produced from relatively rare mineral sources and not from clay and various kinds of rocks in which most of the aluminum of the earth's crust occurs. Four of the most abundant metals (sodium, potassium, calcium, and magnesium) have limited uses as metals: first, because they are not easily prepared from their compounds, and second, because the metals do not lend themselves to the purposes for which metals usually serve. They are not durable and are entirely unsuited for the manufacture of metallic articles or for the construction of metallic structures of any kind. Alloys containing some of these metals are more useful than the metals themselves.

Silver and gold, which occur as native metals in nature, were used at least 8000 years ago, chiefly in making ornaments. Of the metals that occur as compounds, copper and tin were very early produced by the reduction of their oxides with carbon or carbonaceous material. An alloy of these two metals was also produced at least 5000 years ago. This alloy is called *bronze*. The discovery of how to produce it marked the beginning of the "bronze" age. Although iron is produced very easily from its ores, not until long after the time when brass and bronze had been produced did man learn of its great usefulness and of means of producing it. The very extensive development of the automobile industry and the railroads, and the wide use of machinery and tools of every kind, have made iron and its alloys, and also non-ferrous metals and their alloys, extremely valuable and important commodities. For ours is the "machine age," and we could have very few machines without metals from which to construct them. The many uses that require metals have stimulated the search for economical methods of reducing the metals from their ores. When the pure metals have not met the requirements, alloys of many kinds have been made to provide a metal with the properties required for a specific need. Thus, there has been produced brass harder than copper, steels that are tough and strong, steels that are resistant to chemical action, steels that are impermeable to hydrogen, steels that do not lose their "temper" when heated, stainless steels; gold alloys harder than pure gold, and colored green, white, or pink, and alloys of many kinds that withstand the wear and tear of moving gears and bearings more satisfactory than any pure metal.

4. Ores of Metals

Ores are the natural materials in which metals or their compounds occur in the earth. They usually contain large percentages of worthless earthy material, called *gangue*. Some of the least active metals are often found in the free state. These are said to be *native* ores. We have already (page 520) described the occurrence of native arsenic, antimony, and bismuth. Gold, silver, platinum, and copper also occur in the free state.

The most important classes of ores, in addition to native ores, are listed below.

(1) *Oxides*. This constitutes one of the most important groups of ores. Oxides are important natural sources of iron, aluminum, manganese, and tin.

(2) *Sulfides*. Ores containing the sulfides of the metals are important sources of zinc, cadmium, mercury, copper, lead, nickel, cobalt, silver, arsenic, and antimony.

(3) *Carbonates*. Iron, lead, zinc, and copper occur as carbonates, and ores containing these compounds are important sources of these elements. They are not so important, however, as the oxide or sulfide ores of the same metals. Calcium, magnesium, barium, and strontium also occur in nature as carbonates.

(4) *Sulfates*. Calcium, barium, and strontium occur abundantly as sulfates. A minor ore of

lead contains lead sulfate. Sodium sulfate also occurs in nature.

(5) *Halides*. The chlorides of sodium and potassium occur in nature and are important sources of these metals and their compounds. Calcium fluoride (fluorspar) serves as the principal source of fluorine, but is of little significance as a source of calcium. Sodium aluminum fluoride, or cryolite (Na_3AlF_6), is extensively used in the production of aluminum. Silver occurs as the chloride (horn silver). Small amounts of the bromides and iodides of sodium, potassium, and magnesium are usually associated with natural occurrences of sodium chloride. These sources also contain some magnesium chloride.

(6) *Silicates*. Silicates of aluminum, calcium, potassium, sodium, and magnesium are very abundant, and silicates containing many other metals (page 534) are well known. With the exception of two or three cases, however, the naturally occurring silicates are of little value as the sources of the metals which they contain. They are so difficult to decompose that the recovery of the metals from them is not economical.

(7) *Other Ores*. In addition to the groups of ores listed above, several of the metals occur in unusual kinds of compounds. We shall mention only a few of these to indicate the wide variation in the types of compounds found in nature. Sodium and potassium sometimes occur as nitrates, gold is sometimes found in the form of a telluride, chromium occurs as ferrous chromite, $Fe(CrO_2)_2$, which is the most important ore of this element, molybdenum is found as the lead salt of molybdic acid, $PbMoO_4$, and the principal ore of tungsten is ferrous tungstate, $FeWO_4$. Most of these miscellaneous ores are used to produce some of the rarer and less extensively used metals. The most important ores of the most widely used metals are oxides, sulfides, and carbonates.

METALLURGY

Metallurgy deals with the various processes used in the production of metals from their ores. Most of these processes involve chemical reactions, but before such reactions can be used, there must be *preliminary treatments* to remove a considerable portion of the worthless material and to concentrate that part of the ore which contains the metal. These treatments are followed by *smelting*, and the metal is finally purified by a process of *refining*.

In the course of the preliminary treatment, the ore is first crushed and sometimes ground to a powder. This material is then separated into two or more fractions by various methods. We have already (page 555) described the oil flotation method of concentrating ores. Separation may also be effected by taking advantage of differences in the rates at which various kinds of particles settle in water. If the particles containing the metal are attracted by a magnet, they can be separated by passing the crushed ore, on a continuously revolving belt or screen, beneath a large electromagnet or a series of magnets. Shaking tables may also be used, if the particles containing the metals are heavier than those composed of worthless materials. Cottrell electrical precipitators (page 551), or devices based upon the same principle, are sometimes used to separate parts of the ores that readily become charged, when brought into a strong electrical field, from materials not readily charged. The charged particles are attracted to the highly charged metallic plates of the device, where they are discharged.

The preliminary treatment of the ore may also include certain chemical changes by which the compounds contained in the ore are converted into substances that are more easily reduced. Most sulfide ores, for example, are "roasted." The ores are heated in the air to convert the sulfides into oxides of the metals, and to remove the sulfur as sulfur dioxide. Ores containing water chemically combined in hydrates, or ores containing carbonates of the metals, are usually heated to expel the water and to decompose the carbonates by liberating carbon dioxide.

After the preliminary treatment, the ore is ready for reduction in the *smelter*. This is a furnace in which the metal is produced in large quantities and from which it is drawn off in the liquid condition. Since most ores contain considerable quantities of gangue,

even after concentration by the preliminary treatment, a *flux* is added to convert the *gangue* — the worthless material — into a *slag*. Since the gangue is usually silica or silicates, a basic flux is added. This is usually lime or limestone, which reacts with silica to produce calcium silicate. Conversely, if the gangue is a basic substance, such as lime or limestone, which produces lime upon heating, an acid flux, usually silica, is added. The slag must be a substance which is easily melted and which separates from the fused metal, preferably by forming a top layer to protect the metal from oxidation. As it collects, it can be drawn off from the furnace from time to time.

5 Metallurgical Methods

For the present, we shall consider only the most important general types of reactions employed in the reduction of metals from their ores.

(1) The oxide ores are usually reduced by carbon. This is the method used, for example, in the production of iron.

$$Fe_2O_3 + 3\ C \longrightarrow 2\ Fe + 3\ CO$$

Either carbon monoxide or carbon dioxide may be produced, depending upon the temperature to which the charge of the furnace is heated and the quantity of air supplied. If carbon monoxide is produced at first, it may cause further reduction.

$$Fe_2O_3 + 3\ CO \longrightarrow 2\ Fe + 3\ CO_2$$

Carbon is often used as the reducing agent not only for those ores that occur as oxides, but for the oxides that are produced by roasting the sulfide ores.

(2) Metals that occur in the free state are separated from the gangue of their ores by heating until the metals are melted, or by adding substances in which the metal dissolves. By one or the other of these methods the metal may be separated from the infusible or insoluble portions of the ores.

(3) Aluminum is used to reduce some oxides. Carbon is not a satisfactory reducing agent for some metals because of its tendency to combine with them, forming carbides, and also because its use requires excessively high temperatures. Reduction by aluminum is used to produce chromium and manganese and also to reduce iron in small quantities in cases where two pieces of steel are to be welded together. The high temperature required to melt the ends of the steel pieces which are to be welded is furnished by the reaction itself. The mixture containing the oxide of the metal and the aluminum powder that reduces it is called *thermit*. This method of reducing metallic oxides was developed by Goldschmidt, and so the process is called either the thermit or the Goldschmidt process. The thermit is placed in a dry fire-clay crucible, which is embedded in sand. A small amount of an ignition mixture is placed in a small depression in the top of the mass. This starting mixture, which contains barium peroxide and powdered magnesium, is itself ignited by means of a burning strip of magnesium ribbon, which is placed in the mixture and ignited. The reaction produces enough heat to melt the metal, which collects in the bottom of the crucible with the aluminum oxide on top. A typical reaction involving the Goldschmidt process is shown by the following equation for the reduction of chromium trioxide.

$$Cr_2O_3 + 2\ Al \longrightarrow Al_2O_3 + 2\ Cr$$

(4) Other reducing agents are used in special cases. Sodium, potassium, and magnesium may be used to reduce the oxides or chlorides of less active metals. Thus, aluminum was at one time produced by reducing aluminum chloride with metallic sodium.

$$AlCl_3 + 3\ Na \longrightarrow Al + 3\ NaCl$$

Hydrogen may also be used in some cases (page 115). Iron is sometimes used to reduce stibnite, Sb_2S_3. Free antimony and ferrous sulfide are produced by this reaction.

(5) Electricity may be used in metallurgy for two purposes. (*a*) It may be used to provide the heat necessary for the reaction and for the melting of the products. In these cases the ores are smelted in an electric furnace, and carbon is added to act as the reducing agent. (*b*) Electricity is also used more directly in the recovery of certain metals by employing it in electrolytic processes. Electrolytic methods are used to produce sodium, potassium, calcium, magnesium, and aluminum. Since in many cases the metals

would react with water if they were deposited from aqueous solutions, baths of fused salts, fused hydroxides, or solutions containing some compound of the metal dissolved in one of its fused salts are used Thus, calcium may be deposited by the electrolysis of its fused chloride, sodium by the electrolysis of the fused hydroxide, and aluminum by the electrolysis of a bath containing aluminum oxide dissolved in fused cryolite, Na_3AlF_6 The passage of the electric current serves both to discharge the ions of the metal and to maintain the temperature at the point required for the fusion of the electrolyte.

6. Refining

The metals produced directly in most metallurgical processes require further purification They usually contain portions of slag, dissolved gases, and other metals that have been reduced simultaneously These impurities are not always undesirable, but usually further refining is necessary in order that the metal may possess all of the qualities that fit it for the purpose for which it is produced

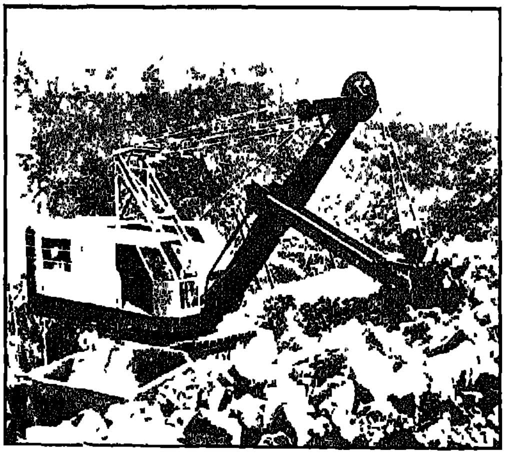
Since *refining* consists in separating the metal from the impurities that it contains, advantage is taken of differences in melting point, volatility, ease of oxidation, and similar factors Electrolysis is also widely used in the refining of many metals, such as gold, copper, lead, zinc, aluminum, and chromium Some ores are leached with solutions that dissolve the metals These solutions are then electrolyzed In other cases, the impure metal is used as the anode in an electrolytic cell containing a solution of a salt of the metal The refined metal is deposited on the cathode, which is made of pure metal of the same kind

ALLOYS

When two or more metals are melted together and the mass is cooled, the solid that forms is called an *alloy* We find very few metals in their pure state in the metallic articles that are familiar to everyone Coins, jewelry, silver plate, the metallic parts of automobiles, tools, ornaments, dishes, all these are made of alloys Large quantities of nearly pure copper, iron, and aluminum are used, but in most iron, particularly, small quantities — and sometimes considerable quantities — of other elements are added in order that the iron may possess the properties that fit it for special uses Various kinds of steel are alloys of iron with nickel, manganese, tungsten, chromium and other metals They also usually contain certain percentages of carbon, silicon, and traces of other non-metals

7 The Composition and Nature of Alloys

Alloys are prepared by mixing two or more metals in their liquid states These liquids behave in the same way as other liquids under similar conditions They may mix in all proportions, they may mix in certain proportions; or they may separate into different layers without mixing at all They may also react chemically with each other to produce compounds When the mixture cools, the composition of the solid that forms depends largely upon the relations that existed between the metals in the liquid mix-



Courtesy of the International Nickel Company, Inc

Figure 298 Alloys Are Used in Heavy Construction Equipment

Welded plates of low alloy high tensile nickel-copper-manganese steel give strength without adding weight to the frame Principal shafts and gears are of nickel-chromium-molybdenum steel, heat treated

ture The composition of alloys may, therefore, show the following differences (1) The crystals may be those of the pure metals, which are segregated as solidification occurs. (2) If the metals form a solution in the fused state, they may give a solid solution upon cooling (3) If the metals react, the alloy will contain crystals of their compounds Many alloys contain two, or even all three, of these states of their components Strictly speaking, the term *alloy* refers to solid solutions of metals, but the common use of the term allows it to be applied to all kinds of solid metallic materials containing two or more metals

8 Eutectic Mixtures

In order that we may understand the changes that occur when solutions composed of liquid metals solidify, let us consider a mixture of two metals, such as antimony and lead These metals form a solution of one in the other, when the metals are heated together A small quantity of antimony can be dissolved in a large quantity of lead, or vice versa Upon cooling, crystals of lead form at first, if this metal is present in very much larger quantities than antimony If a small amount of lead has been dissolved in a relatively large quantity of antimony, crystals of antimony separate as the solution cools In either case, the temperature at which the pure metal crystallizes is lower than the temperature at which it would crystallize if the other metal were absent The melting point of pure lead is 327° C. and that of pure antimony is 630 5° C In Figure 298, temperature is plotted vertically and the composition of the alloy is plotted horizontally along the bottom line If either metal is melted and the other is added to it in relatively small amounts, the freezing point is lowered by an amount which increases with the concentration of the second metal The shorter curve shows the different temperatures at which lead freezes from solutions containing different percentages of antimony If we drop a perpendicular line

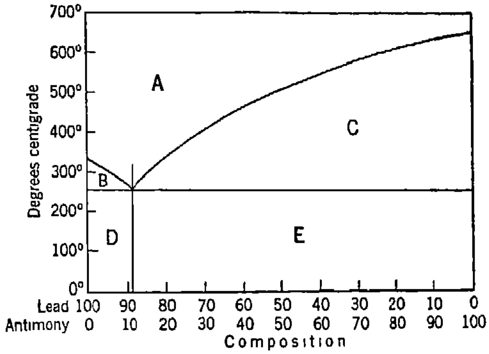


Figure 299 Lead-Antimony Alloy Diagram

from any point on this curve to the line at the bottom, the intersection will represent the composition of the lead-antimony solution from which pure lead will crystallize at the temperature corresponding to the point on the curve The longer curve shows the effect of increasing amounts of lead upon the freezing point of antimony If a perpendicular line is drawn from the point where these two curves meet to the bottom line, the point of intersection indicates the composition of a mixture from which both lead and antimony will crystallize at the temperature (247°) corresponding to this point This temperature is called the *eutectic temperature* and the mixture of metals is called the *eutectic*. It is evident that this mixture has a lower freezing point than any other solution of lead and antimony

Let us consider a liquid mixture at a temperature of 600° or higher and composed of 60 per cent antimony and 40 per cent lead Let us now assume that the mixture is cooled until solidification begins The first crystals will be those of pure antimony As antimony is removed from the solution, the concentration of lead will increase and the freezing point of antimony will be reduced, dropping along the curve Finally, the freezing point of antimony will be reduced to the temperature corresponding to the eutectic But lead also freezes at this temperature from the same solution, consequently, the concentration of the liquid mixture will no longer change The composition of the mass of crystals which form and that of the liquid will remain the same until

solidification is complete Region B in the diagram represents a mixture of lead crystals in melted lead-antimony; C, antimony crystals in melted lead-antimony, D, lead crystals and solid eutectic, E, antimony crystals and solid eutectic, and A, a mixture of the two metals in the liquid state.

TABLE 39

A Few Alloys

Composition (per cent)	Trade name
90 Al, 10 Mg	Magnalium
98 Al, 1 25 Mn	Aluminum Alloy 3 S
40–80 Co, 20–35 Cr, 0–25 W, 0 75–2 5 C	Stellite
89 Cu 9Zn 2 Pb	Hardware bronze
75 Ni 12 Fe 11 Cr 2 Mn	Nichrome
82 Cu, 15 Mn, 3 Ni	Manganin
55 Cu, 18 Ni, 27 Zn	Nickel silver
60 Cu, 40 Ni	Constantan
90 Cu, 10 Sn	Gun metal bronze
85 Cu, 15 Zn	Red brass
67 Cu, 33 Zn	Yellow brass
60 Cu, 25 Zn, 15 Ni	German silver
90 Au, 10 Pd	White gold
80 Au, 20 Pd	Palau
60 Au, 40 Pt	White gold
75 Au, 10–20 Ag, 5–15 Cu	18 carat gold
74 Fe, 18 Cr, 8 Ni, 0 18 C	Stainless N
60 Ni, 33 Cu, 6 5 Fe	Monel

We are not to assume, however, that all alloys are eutectic mixtures Some are approximately of the same composition as the eutectic Unless the mixture of metals in the liquid state has exactly the composition of the eutectic, it is evident that the solidified mass must contain segregated crystals of one of the metals The metal present in excess must crystallize alone before the eutectic temperature is reached It very often happens, as mentioned previously, that the solidified mass may contain, also, crystals of a compound of the metals or their solid solution In general, it may be said that an alloy which is as near the eutectic in composition as possible, has the most homogeneous, fine-grained structure and is the most serviceable

9 Properties of Alloys

The properties of an alloy cannot be predicted from its composition As shown above, the freezing or melting point of a binary alloy may be lower than that of either component, but this is not always true Amalgams, which are alloys containing mercury, are usually solids at ordinary temperatures, although mercury itself is a liquid at these same temperatures and does not freeze until it is cooled to −39° C If the alloy is composed essentially of a solid solution, it may melt at a temperature which is between the melting points of its components

The hardness of an alloy is usually greater than that of the pure metals composing the alloy The color, sometimes, is what we might expect from a mixture of two metals of different colors Brass is made less red than copper by the presence of zinc, but often the color of the alloy fails to reveal the effect of the color of one metal, and it may be entirely different from that of either. A five-cent piece does not show by its color that it contains any copper, and silver and gold may be alloyed to form "green gold" The alloy is usually a poorer conductor of electricity than its components In general, it is more resistant to chemical changes, such as corrosion If the alloy contains compounds of metals with each other, or compounds of metals with non-metals, its properties are usually very much different from those of its components

10 The Structure of Alloys

The structure of an alloy depends upon several conditions When a solution of fused metals cools, crystals of one metal form at first, and the solution becomes less rich in that component As cooling continues, the crystals of the first metal that separates become larger Finally, the eutectic temperature and the eutectic composition of the solution are reached At this point, the solution remaining crystallizes, usually, as small crystals of both metals Hence, alloys made in this manner usually contain large crystals of one metal embedded in a matrix of very small crystals of the eutectic mixture Alloys

made by rapid cooling and from mixtures having a composition near that of the eutectic mixture are usually composed of small crystals and have a fairly homogeneous structure These are characteristics that are desirable in many alloys

COMPOUNDS OF METALS

The most important compounds of the metals can be classified as oxides, hydroxides, and salts The oxides of the metals above mercury in the electrochemical series may be prepared by allowing the metal to react directly with oxygen They may also be prepared by heating the hydroxides of all the metals below barium The oxides of all the metals except those of the alkali family can be prepared by decomposing the carbonates or nitrates The hydroxides of all the metals, except the alkali metals, barium, and to a lesser extent, strontium and calcium, are slightly soluble and can be prepared by adding sodium hydroxide to a solution of a salt of the metal A few of the hydroxides can be prepared by treating the oxides with water, this is true, for example, for the oxides of calcium, strontium, barium, and magnesium

11 Salts of Metals

The salts of the metals are prepared by many different kinds of reactions The following summary lists some of the most common ways of producing them

(1) *Action of Acids* Salts may be formed by the action of the appropriate acids upon the oxide, hydroxide, carbonate, sulfide, or sulfite of the metal Certain metals may also be converted into salts directly by allowing them to react with acids As examples of reactions of this kind, we may recall the formation of zinc chloride when zinc reacts with hydrochloric acid, of cupric nitrate when copper dissolves in nitric acid, and of cupric sulfate when hot concentrated sulfuric acid acts upon copper

(2) *Direct Combination* Some salts are easily prepared by heating metals and non-metals Many metals combine directly with chlorine to form chlorides, with bromine to form bromides, and with iodine to form iodides They also combine upon heating with sulfur

(3) *Liberation of Volatile Acids* We have noted several instances in which a non-volatile acid liberates a volatile acid from its salts Thus, sulfuric acid will liberate hydrochloric acid from chlorides, acetic acid from acetates, nitric acid from nitrates, hydrofluoric acid from fluorides, and so on In each of these cases, a salt of the strong acid is produced The escape of the volatile acids causes these reactions to run to completion If water is present and if the volatile acid is soluble in it under the conditions employed, the reaction is not complete and proceeds only until equilibrium is attained

(4) *Precipitation Methods* Double decomposition reactions may be used to produce new salts from (*a*) two original salts, (*b*) a salt and an acid, or (*c*) a salt and a base If one of the products of the reaction is only slightly soluble in the medium, it will precipitate, causing the reaction to be more complete and making it possible to separate the two products from each other by filtration If both products precipitate, the reaction may be even more nearly completed, but the separation of the products is likely to prove difficult Examples of reactions that produce salts by double decomposition are given below

$$(Na^+ + Cl^-) + (Ag^+ + NO_3^-) \longrightarrow AgCl \downarrow + (Na^+ + NO_3^-)$$

$$(Ba^{++} + 2\,Cl^-) + (2\,H^+ + SO_4^{=}) \longrightarrow BaSO_4 \downarrow + 2\,(H^+ + Cl^-)$$

$$(Cu^{++} + 2\,Cl^-) + 2\,(Na^+ + OH^-) \longrightarrow Cu(OH)_2 \downarrow + 2\,(Na^+ + Cl^-)$$

$$(Ba^{++} + 2\,Cl^-) + (2\,Ag^+ + SO_4^{=}) \longrightarrow BaSO_4 \downarrow + 2\,AgCl \downarrow$$

(5) *Reduction and Oxidation* The direct combination of metals with non-metals is, of course, an example of salt formation by oxidation and reduction We refer here, however, to other cases of oxidation and reduction in which compounds of metals, which may be salts themselves, are oxidized or reduced Thus, lead sulfide may be oxidized by hydrogen peroxide to form lead sulfate

$$PbS + 4\,H_2O_2 \longrightarrow PbSO_4 \downarrow + 4\,H_2O$$

Barium sulfate is reduced, when it is heated with carbon, to barium sulfide

$$BaSO_4 + 4\,C \longrightarrow BaS + 4\,CO \uparrow$$

Potassium permanganate is reduced to manganous chloride ($MnCl_2$) by the action of HCl

(6) *Fusions* Double decomposition reactions

TABLE 40

The Solubility of Salts

Anion	Na	K	NH_4	Mg	Ca	Sr	Ba	Al	Cr	Zn	Fe	Ni	Co	Mn	Cu	Bi	Hg(-ic)	Cd	Sn	Ag	Pb	Hg(-ous)
Nitrate									all soluble													
Acetate									all soluble (silver acetate is only moderately soluble)													
Chloride					soluble															insoluble *		
Sulfate		soluble				insoluble							soluble								(ins)	
Carbonate		soluble										insoluble										
Phosphate		soluble										insoluble										
Silicate		soluble										insoluble										
Sulfide		soluble										insoluble **										

* Lead chloride is moderately soluble

** The sulfides of Mg, Ba, Ca, Sr, Al, and Cr are strongly hydrolyzed by water, the sulfides of the first four of these metals form soluble acid sulfides, while the sulfides of Al and Cr are converted into insoluble hydroxides In other cases hydrolysis may result in the formation of insoluble compounds, thus, the hydrolysis of bismuth chloride, which is soluble produces insoluble bismuth oxychloride, BiOCl

- - - - - - - - - - soluble, ———— insoluble

may occur when certain solid substances are heated together until they melt The melted mass acts as a solution of one salt in the other Let us consider the reaction between barium sulfate and sodium carbonate The former dissolves only very slightly in water Consequently, there is very little opportunity for a double decomposition between these two substances, when barium sulfate is treated with an aqueous solution of sodium carbonate But if the two substances are mixed in the dry state and heated, we find that the barium sulfate dissolves more readily in the melted sodium carbonate than it does in water A reaction consequently occurs, and sodium sulfate and barium carbonate are formed The latter is not soluble in the melt, and its precipitation helps the reaction to go to completion

$$(Ba^{++} + SO_4^{=}) + (2\,Na^+ + CO_3^{=}) \longrightarrow BaCO_3 \downarrow + (2\,Na^+ + SO_4^{=})$$

If the fused mass is allowed to cool and is then placed in hot water, the two products can be separated The sodium sulfate dissolves and the barium carbonate does not The latter may be removed by filtration, and can be treated with acids to form other desired salts, such as the chloride, nitrate, or acetate of barium This procedure is often used in converting insoluble salts of the metals, such as barium sulfate, into soluble compounds, which can then be detected by analytical tests, or which may be used, on a larger scale, for commercial or laboratory purposes

12. Important Classes of Salts

The anions found in the most widely used salts of the metals are few in number The most extensively used salts of the metals are nitrates, chlorides, sulfates, acetates, carbonates, phosphates, sulfides, and silicates The solubilities of these salts in water vary greatly, although it is possible to classify them as relatively soluble or relatively slightly soluble, and this we have attempted to do in the accompanying table (Table 40) Familiarity with the general solubility relations shown in this table is of extreme importance to the chemist or to the student of chemistry With the help of this information it is possible to predict whether double decomposition reactions involving these salts will occur or how complete such reactions will be This information is also helpful in deciding the methods to be employed in the production of these salts, and also in producing other substances from them

Review Exercises

1. Summarize the principal differences between the elements that are classified as metals and those that are classified as non-metals. Consider chemical properties and atomic structures
2. Define ore, gangue, flux, slag.
3. Describe some of the methods that are most generally used in the production of metals from their ores
4. What factors determine the amount of a metal that is used? Illustrate by referring to the production of the following metals iron, aluminum, sodium, and copper
5. Why is aluminum more expensive than zinc?
6. What is an alloy? How do alloys differ from one another in composition?
7. Define eutectic mixture Starting with a mixture containing equal weights of lead and antimony at a temperature of 600°, describe the nature of the crystals that form as the mixture is cooled
8. Starting with barium sulfate, describe the methods that you would use in preparing barium acetate
9. Describe the methods that you would use in converting the following substances into the products indicated sodium chloride into sodium sulfate, silver nitrate into silver chloride, barium chloride into barium sulfate, calcium carbonate into calcium nitrate, and sodium carbonate into sodium sulfate
10. How would you separate sodium chloride from silver chloride? Starting with a solution containing lead (Pb^{+++}) and cupric (Cu^{++}) ions, what reagent could you add that would precipitate the lead ions from the solution without precipitating the cupric ions?
11. What does the extent of hydrolysis of the chloride of a metal indicate concerning the strength of the metal's hydroxide as a base and the general basic character of the metal?
12. The solubility of barium sulfate at 18° is 0 00001 g mol wt per liter What weight in grams of barium sulfate is contained in 100 ml of a saturated solution?
13. A solution at 18° contains 0 01 g atomic

weight of barium, as Ba^{++} ions, per liter and an equal concentration of sulfate ion What is the weight of the precipitate of barium sulfate that forms in one liter of this solution?

14 A solution containing barium chloride is treated with a solution of sodium sulfate, and the precipitate of barium sulfate is removed by filtration If the concentration of the sulfate ion in the filtrate (at 18°) is 0 001 g ion weight of $SO_4^=$ per liter, what is the concentration of the barium ion in the same solution?

15 Refer to Table 38 (page 642) and answer the following

(*a*) Which feels colder to the hand, lead or silver?

(*b*) Which would liberate more heat when cooled 10°, 1 g of bismuth or 1 g of iron?

(*c*) What metal is a better conductor of electricity than copper?

(*d*) Which would serve better as resistance in an electric heater, silver or molybdenum?

(*e*) What two desirable properties does tungsten have as a filament in an electric light bulb?

16 Starting with a solution that contains the nitrates of barium, silver, and nickel, what ions would you add to precipitate first silver, then nickel, and finally barium? What ion (anion) could you add to the mixture that would precipitate barium only?

17 Barium sulfate does not dissolve in a solution containing hydrochloric acid but barium carbonate does Explain

References for Further Reading

Arrhenius, S A, *Chemistry in Modern Life*, chap IV.

Austin, L S, *Metallurgy of the Common Metals* New York John Wiley and Sons, 1926

Carpenter, H, and J M Robertson, *Metals* New York Oxford University Press, 1939

Findlay, A, *Chemistry in the Service of Man*, chap VIII New York Longman's Green and Company, 1940

Foster, W, *Romance of Chemistry*, chaps XVII and XVIII.

Howe, H E, *Chemistry in Industry*, vol II, chap XX

Leighou, R B, *Chemistry of Engineering Materials*, chap V 3d ed, New York McGraw-Hill Book Company, 1931

Slosson, E E, and H E Howe, *Creative Chemistry*, chap XIV

Timm, J A, *An Introduction to Chemistry*, chap XXVIII 1st ed, New York McGraw-Hill Book Company, 1932

Vickers, C, *Metals and Their Alloys* New York H C Baird and Company, 1923

Alloys *Chem and Met Eng*, **41**, 549 (1935), **42**, 383 (1936), **43**, 518 (1937), **45**, 631 (1938), *J Chem Ed*, **13**, 53, 106 (1936), *Ind and Eng Chem*, **26**, 281 (1934)

Metals *J Chem Ed*, **10**, 99, 669 (1933)

42

THE ALKALINE EARTH METALS

The atomic weight of magnesia as determined by Dr. Thomson is 20. Consequently this alkaline base is composed of magnesium 12, or one atom, and oxygen 8, or one atom.

TURNER, 1828

(Illustrative of the confusion existing in the early nineteenth century.)

1 Introduction

In the early days of chemistry the substances now recognized as slightly soluble oxides of metals, such as Fe_2O_3, were called "earths." A few of these "earths" were known to form alkaline mixtures with water and, in general, to resemble the alkalies. For this reason they were called the *alkaline earths*. Until the early part of the nineteenth century, the alkaline earths were thought to be elements. In 1808, Davy showed that this idea was erroneous, and that these earths, or rather the corresponding hydroxides, can be decomposed electrolytically, in the same manner that sodium hydroxide (page 377) is decomposed to form metallic sodium. By electrolyzing the fused hydroxides of the alkaline earths, Davy produced four metals, which he called *calcium, strontium, magnesium*, and *barium*. These elements, together with beryllium and radium, are the metals to be studied in this chapter.

The relationship between beryllium or magnesium and the other metals of the family is somewhat obscure. Frequently, these two elements are placed in the B division of group two along with zinc, cadmium, and mercury. Their atomic structures, however, show that they are more closely related to calcium, strontium, and barium, than to zinc, cadmium, and mercury. Structurally, all the metals of the A division of this group, including beryllium, magnesium, and radium are characterized by two electrons in the outermost level. Furthermore, in the atoms of each of these elements, the level next to the one on the outside is composed of a stable group of eight electrons (two for beryllium), a group like that found in the outer shell of the atom of one of the inert gases. This is not true of the atomic structures of the B division elements, in which the outer shell, after the removal of the valence electrons, contains eighteen electrons instead of eight.

2 General Physical Properties

The elements of this family are decidedly metallic in appearance and in their general physical properties. They have a bright white luster on newly prepared surfaces, but they readily tarnish in air or oxygen. Beryllium and magnesium, however, tarnish less readily than the others. All the metals of this group are relatively light, the density of the heaviest (radium) being less than that of iron, nickel, copper, or zinc. They are good conductors of the electric current, and although somewhat brittle, they are ductile and malleable to a certain extent. In general, they are not so soft as the alkali metals. Beryllium is very hard, but the hardness of

the metals of the family decreases with increasing atomic weight.

3. General Chemical Properties

Each of the metals has only one valence, positive 2. They form oxides corresponding to the formula XO, hydroxides $X(OH)_2$, and salts XCl_2. The hydroxides are basic and never acidic, except beryllium hydroxide, which is amphoteric. The oxides of the five heaviest metals of the family react readily with water to form hydroxides, which are increasingly soluble and possess more strongly basic properties as the atomic weights of the metals increase. Magnesium oxide reacts slowly with water, and the hydroxide is less soluble and acts as a weaker base than calcium hydroxide. Barium hydroxide is more soluble and acts as a stronger base than the hydroxides of magnesium, calcium, and strontium; in a 0.1 N solution it is apparently 77 per cent ionized. Beryllium oxide does not react with water.

The activity of the metals, themselves, also increases with increasing atomic weight. Magnesium decomposes cold water slowly, but barium reacts very much more rapidly. Corresponding to the increase in activity the electrical potential between the metal and its ion also increases with increasing atomic weight. The electrode potential for magnesium is 1.9 volts, while for barium it is almost as great as for potassium, 2.9 volts. All of the metals will burn in oxygen or in air, when heated. They also react with nitrogen to form nitrides. They combine readily with many of the non-metals, such as sulfur and the halogens. They also liberate hydrogen from non-oxidizing acids, and beryllium, because of its amphoteric character, liberates hydrogen from sodium hydroxide.

4. Occurrence

None of these metals occur free in nature because of the extreme ease with which they combine with other elements. The most abundant compounds of each metal are listed below.

5. Beryllium

The most important mineral containing this element is *beryl*, beryllium aluminum silicate. When this mineral contains chromium it is colored green and is called *emerald*.

6. Magnesium and Calcium

These two metals are much more abundant in the earth's crust than the others of this family. They are found in *limestone*, $CaCO_3$, *dolomite*, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, *magnesite*, $MgCO_3$, *talc*, $H_2Mg_3(SiO_3)_4$, *fluorspar*, CaF_2; *asbestos*, $CaMg_3(SiO_3)_4$, *gypsum*, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, *Meerschaum*, a hydrated magnesium silicate, and *spinel* (magnesium aluminate). Magnesium and calcium salts are also present in sea water and in deposits of salts which have been formed by the evaporation of sea water. Calcium, and magnesium to a much smaller extent, are found in various plant and animal structures and products. Bones contain calcium phosphate as their essential inorganic constituent.

7. Strontium and Barium

Strontium occurs principally as *celestite*, $SrSO_4$, and *strontianite*, $SrCO_3$. *Barium* occurs in nature as *barite*, $BaSO_4$, and *witherite*, $BaCO_3$. The occurrence of radium has been described previously (page 263).

PRODUCTION AND USES OF THE METALS

8. Production of Beryllium

Since pure beryllium is of little use, an alloy, especially an alloy with copper, is usually produced commercially instead of the pure metal. First, beryllium oxide must be produced from the ore, *beryl*, which is a silicate of aluminum and beryllium. The ore is heated until it begins to melt and is then cooled quickly by pouring into cold water. The mass is then treated with sulfuric acid, which forms the sulfates of aluminum and beryllium. Water and ammonium sulfate

are added, and as the solution is evaporated, crystals of the alum, ammonium aluminum sulfate, are formed. These crystals are removed, and the beryllium sulfate is then crystallized by further evaporation of the solution. The sulfate is then converted into the hydroxide, which when heated forms the oxide. An alloy of copper and beryllium is made by reducing the oxide in an electric furnace by means of coke. Copper, or an oxide of copper, is added at the same time.

Beryllium itself can be produced by the electrolysis of fused beryllium chloride or of a fused mixture of the oxide and fluoride.

9. Production of Magnesium

This metal was first produced commercially by the electrolysis of fused magnesium chloride, which was obtained largely from the brines of salt wells. It is now produced by several different methods from magnesite, dolomite, and from magnesium chloride obtained by a series of reactions from the magnesium ions in sea water.

Two processes are used to produce magnesium from magnesite. In each process the magnesite is first converted into magnesium oxide by calcination.

$$MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2\uparrow$$

The oxide is then reduced by powdered coal at a temperature somewhat above 2000°. As magnesium is produced, it vaporizes, and the vapor, upon cooling in an atmosphere of hydrogen, forms small crystals of rather impure magnesium. The metal is purified by distillation under greatly reduced pressure.

In the second process, the magnesium oxide produced from magnesite is heated with coal, and chlorine is passed over the mass. The following reaction occurs:

$$MgO + C + Cl_2 \longrightarrow CO + MgCl_2$$

The magnesium chloride is purified, and it is then electrolyzed to produce metallic magnesium.

Dolomite is calcined to produce calcium and magnesium oxides, which are then heated with ferrosilicon in an electric furnace. Silicon reduces magnesium oxide to the metal and forms silicon dioxide, which reacts with calcium oxide to form calcium silicate. The magnesium vaporizes as it is produced, and the crystals that form upon cooling are purified by distillation under greatly reduced pressure.

In the production of magnesium from sea water, magnesium hydroxide is first produced by treating sea water with milk of lime, $Ca(OH)_2$. The magnesium hydroxide that precipitates as a result of this treatment is recovered by means of suction filters. The residue is then mixed with a concentrated solution of magnesium chloride, and finally it is treated with hydrochloric acid, which converts the hydroxide into chloride. Magnesium chloride is then purified by a series of evaporations and crystallizations, and the pure, fused chloride is electrolyzed. The melted magnesium is removed from the cells in ladles and poured into molds, where it solidifies as bars, the purity of which is about 99.9 per cent. Sodium and potassium chlorides may be added to lower the melting point of the bath.

10. Production of Calcium, Strontium, and Barium

These metals are produced by the electrolysis of their fused chlorides or fluorides. The production of *calcium* in a simple electric cell is shown in Figure 300. The salts of the metal are melted in a graphite vessel, which serves as the anode. The cathode is made of iron and dips just below the surface of the liquid. Calcium is deposited on the iron cathode and is made to form a stick of the metal when the cathode is slowly raised as electrolysis proceeds. This stick of calcium acts, therefore, as the cathode of the cell. In the cells used to produce metallic calcium in large quantities, graphite anodes are suspended in the bath of fused calcium chloride. The metallic calcium is deposited on the top of an iron cathode, which is continuously raised as electrolysis proceeds, or it is liberated on an iron cathode in the bottom of the

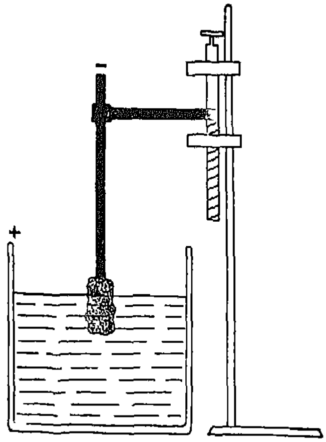


Figure 300 The Preparation of Metallic Calcium

cell, from which it rises as globules of the melted metal and is collected by being caused to solidify on a block of calcium which is slowly raised

The method of producing *strontium* is, in general, the same as for calcium, but the preparation is much more difficult Metallic *barium* is usually prepared by the electrolysis of fused barium chloride or by the reduction of a mixture of barium oxide and barium peroxide by means of aluminum in a special type of vacuum furnace which is electrically heated

11. Beryllium and Its Uses

This metal is very hard and has a bright, shiny luster It is difficult to produce, expensive (about $15 per pound), and is used only to a limited extent, largely in the production of a few alloys to which it adds lightness, hardness, and strength An alloy with copper containing about two per cent of beryllium (page 655) is perhaps the best known and most widely used of the beryllium alloys This alloy, when cooled rapidly, is a soft, solid solution of beryllium in copper It becomes harder and stronger when heated for some time to a temperature of 400° to 500° During this heat treatment some of the beryllium separates from the solid solution as crystals of very small size dispersed throughout the copper This alloy is very resistant to corrosion and is used to make springs of remarkable resiliency and resistance to fatigue Copper-beryllium and nickel-beryllium alloys are used to make some of the parts of airplane motors

12 Properties and Uses of Magnesium

Magnesium has a density of 1 74 and is like silver in appearance It does not react very readily with oxygen at low temperatures because of the formation of a thin coating of oxide or basic carbonate on the surface This coat protects the metal from further oxidation It is used in the manufacturing of signal flares and flashlight powders, to remove gases from radio tubes, to deoxidize and to remove nitrogen and sulfur from certain metals, such as copper, and nickel alloys, and in the production of various magnesium alloys Added to aluminum it forms the alloys called *magnalium* and *duralumin* which are light and possess high tensile strength *Dow metal* is also an alloy of similar properties, it contains aluminum, zinc, and approximately 90 per cent of magnesium It can be cast, forged, pressed, rolled, and drawn, and hence it can be produced and used in almost any form, including plates, rods, and tubes Such metals as these alloys are now widely used in airplane construction, in the pistons of motors, and elsewhere to secure lightness without loss of strength in bulky structures and devices, such as trucks and railway cars Commercially, magnesium is by far the most important of the metals of this family The producing capacity of the United States during World War II has been estimated as about 725,000,000 pounds per annum

13 Properties and Uses of Barium, Calcium, and Strontium

Metallic barium is used to remove gases in the manufacture of radio tubes and to remove oxygen in the refining of copper An alloy of barium and nickel is used to make the points of spark plugs, barium is useful for this purpose because of the ease with

which it emits electrons when it is heated. One of the most important alloys of barium is *Frary metal*, which contains lead, barium, and calcium. This alloy is used as a bearing metal. Barium is a silvery white metal. It is almost as soft as lead. It combines readily with oxygen, even igniting spontaneously in moist air. It is much more active than beryllium, magnesium, and calcium and slightly more active than strontium.

Calcium is a white, silvery metal when freshly prepared, but it combines readily with both oxygen and nitrogen and tarnishes to produce a gray and slightly yellow surface. It tends to have a crystalline structure, and is much harder than barium. It is, however, malleable and ductile. Its use in preparing bearing metals has been suggested above (Frary metal). Because of its tendency to react with water, the metal is sometimes used in drying organic liquids, such as alcohol. It is an excellent reducing agent and would undoubtedly be used in this capacity in reducing the oxides of other metals and other substances, in the place of metallic sodium, if it could be produced at a more reasonable cost. It is used to produce certain metals such as chromium, thorium, and cesium by reduction of their compounds. It has also been used in deep-sea sounding devices, in which its use depends upon the reaction of the metal with water to liberate hydrogen. In recent years, several new uses for calcium have been introduced. Small amounts have been found to be of value in the lead used in storage batteries, it is used in the production of steel, nickel, magnesium, aluminum, and other metals, in the purification of lead, and for other purposes.

Strontium has the same general properties as calcium and can be produced by similar methods, because it is not abundant and therefore is costly to produce, it has no commercial uses.

COMPOUNDS OF CALCIUM

Although magnesium is the most important *metal* of the group, the *compounds* of calcium rank first. This element has many compounds that occur naturally, the most important of which are limestone and dolomite, phosphorite, gypsum, and fluorspar. Most of the compounds of calcium that are manufactured are made from the carbonate (limestone). This substance reacts readily with acids to form salts because of the liberation of carbon dioxide. The salts produced are purified by repeated crystallizations. The carbonate decomposes readily when it is heated, liberating carbon dioxide and forming the oxide, which is an important commercial substance itself and also serves as the starting material in the manufacture of other calcium compounds.

14 Calcium Oxide (CaO)

This is the substance commonly called *quicklime*. It can be produced by heating the metal in the air, but this process is, of course, impractical because of the cost of preparing the metal. It is produced commercially by the calcination of limestone

$$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$$

Since this reaction is reversible, the carbon dioxide must be removed rapidly in order that the decomposition of the limestone may be complete. If the reaction occurs in a closed vessel, equilibrium is reached as soon as the pressure of the carbon dioxide in the closed space becomes equal to the *dissociation pressure* of the calcium carbonate. In order to avoid the production of equilibrium, the reaction is carried out in a continuous current of air, which sweeps the carbon dioxide away from the solid materials as rapidly as it is formed. Furthermore, if the reaction is carried out at 900°, or at a higher temperature, the dissociation pressure is greater than the pressure of the air with which the carbon dioxide mixes, hence there is no chance, at this temperature, that the carbon dioxide can collect in sufficient quantity to produce a pressure that exceeds the dissociation pressure.

Lime is made commercially in kilns, which

are large chimney-like furnaces about 60 feet in height and 10–15 feet in diameter. They may be either "straight up and down," or they may have a bowl two thirds of the way down with tapering walls both above and below. Limestone is dumped in at the top, and the lime is drawn off into cars at the bottom. Heat for the calcination is supplied by fire boxes near the bottom. These open directly into the kiln and provide a draft, which draws in air at the bottom of the kiln to aid in removing the carbon dioxide. At one time, the long flames of wood fires were thought to be necessary in making lime, but now coal is usually the fuel employed in the lime kiln, and gas is sometimes used. The temperature at which the carbonate is decomposed is around 1000° C. Very high temperatures produce "dead-burned" lime, which is relatively inert, probably because of the fusion of the silicates contained in the stone or made by the reaction of the lime with silica. Lime is also produced in rotary kilns, similar to those used in the cement industry (page 664). Powdered coal or gas is used as fuel in these kilns.

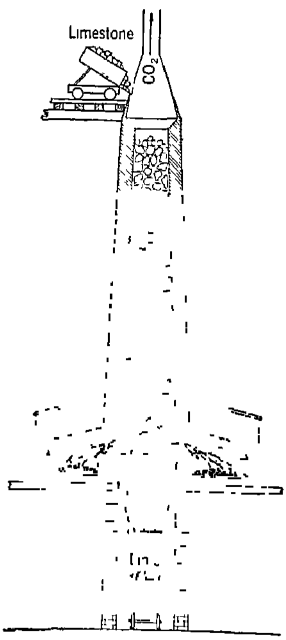


Figure 301 Lime Kiln

Commercial lime may be slightly brown or yellow in color due to the presence of iron compounds and other substances. The pure oxide is white. It melts at about 2570° and boils at 2850°. When heated to a high temperature, such as that of the oxy-hydrogen blow pipe, it emits an intense light, called "lime-light." Freshly prepared lime reacts vigorously with water to form the hydroxide and to liberate heat in large quantities. This reaction is called "slaking," and in commercial practice the hydroxide is called "slaked lime" or "hydrated" lime. It is not, of course, a hydrate.

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 16{,}000 \text{ cal}$$

Since it combines readily with water, calcium oxide is often used as a drying agent for such substances as alcohol and ammonia. Mixed with sodium hydroxide (solid) it forms "soda-lime," which is used to dry gases and at the same time to remove carbon dioxide from them. When "quicklime" is left exposed to the air for some time, it becomes "air-slaked." This means that it absorbs water from the air to form the hydroxide. At the same time it also absorbs some carbon dioxide to form calcium carbonate. "Air-slaked" lime is practically worthless.

The normal annual production of lime in the United States is about 4,000,000 tons. Because of the abundant deposits of limestone it can be produced in almost all parts of the country. Those limestones which contain more than four or five per cent of magnesium carbonate produce limes which hydrate slowly and are not so desirable for some purposes as lime made from more nearly pure calcium carbonate. The limes containing magnesium oxide, and particularly some of those produced from dolomites, are, however, more satisfactory for some purposes than the high calcium limes. This is true, for example, in the manufacture of the "slaked" lime that is used on walls as the finishing coat of plaster.

Other uses of lime include the following: as a flux in the smelting of many ores of the

metals, in the manufacture of glass, as a polishing powder (Vienna lime), and in the production of calcium carbide, calcium cyanamide, etc

15. Calcium Hydroxide, $Ca(OH)_2$

The preparation of this substance from calcium oxide has been described in the preceding section If heated to 450°–500°, the hydroxide decomposes into water and calcium oxide Calcium hydroxide is a white, powdery substance Contrary to the general rule, its solubility in water increases as the temperature decreases

SOLUBILITY OF CALCIUM HYDROXIDE

(in 1000 ml of water)

10°	1 76 g
20°	1 65 g
50°	1 28 g
100°	0 8 g

Calcium hydroxide has many uses It is a moderately strong base, and because of its low cost it is often used when a base is required For this purpose a solution in water (limewater), or a suspension of the solid in water, can be employed The following are some of its most important commercial applications the production of ammonia, sodium hydroxide, bleaching powder, and insecticides, such as lime-sulfur sprays, the treatment of acid soils, the removal of hair from hides in making leather, the softening of water, the production of mortar, plaster, stucco, and similar structural materials, and the manufacture of paper, glass, cement, and whitewash

16 Mortar

This material is made by mixing about one part of calcium hydroxide (slaked lime) with three parts of sand and adding enough water to make a thick, pasty mass The hardening of mortar involves several changes (1) the water evaporates, (2) carbon dioxide is absorbed from the air and forms calcium carbonate, (3) there is also a slow reaction that forms calcium silicate The sand makes the mortar more porous and prevents undue shrinkage upon drying Mortar may also contain cement It is used to hold in place various structural materials, such as stone, brick, tile, and concrete blocks

Plaster At one time the interior walls of buildings were covered with plaster made from calcium hydroxide, sand, and hair, with a "finish coat" of pure slaked lime Most of the plaster used today is composed principally of plaster of Paris ($2 CaSO_4 H_2O$) *Stucco* is plaster which is used to cover the outside walls of buildings It is composed of sand and a mixture of lime and cement to bind the grains of sand together Stucco has been used for about 5000 years Until the use of cement was developed, it consisted of a mixture of sand and lime

17 Calcium Carbonate ($CaCO_3$)

This is the most abundant calcium compound found naturally It has two crystalline forms, both of which are found in the earth *Calcite*, the more stable of the two forms, crystallizes in the hexagonal system *Aragonite* crystallizes in the rhombic system Upon heating, the latter changes into the former, but at ordinary temperature the change is very slow

The most familiar form of calcium carbonate is limestone. This occurs as stratified layers of rock, which have been formed by the deposition of calcium carbonate on the floors of seas Subsequent geological changes have elevated the deposits above the surface of the water and have converted them into hard masses Other deposits of sandstone and shale may later have been deposited upon the limestone, which is often found below strata of these rocks Limestone is never pure calcium carbonate Its color may be white, yellow, brown, blue, gray, or black because of impurities Almost all limestones contain some magnesium carbonate, clay, sand, and compounds of iron and aluminum Some contain considerable quantities of organic material The fossil remains of various shell-creatures of the seas in which the deposit was formed are very often found in the rock

Other natural forms of calcium carbonate are *chalk*, *marl*, a mixture of calcium carbon-

ate and clay, *Iceland spar*, which is practically pure calcite, *marble*, which has been made from limestone under the influence of heat and high pressures, and which is composed of small crystals of calcite, *pearls, coral, shells, stalactites* and *stalagmites*, which are deposits formed upon the roofs or floors of caves by the water that seeps into the cave from above and which contains calcium carbonate in solution, and *aragonite*

A large amount of the limestone quarried in the United States each year is used in building macadamized roads and concrete structures Large quantities are also used as building stone It is also used to neutralize the acids in soils, as a flux, and in the manufacture of glass, cement, lime, and many calcium compounds *Whiting*, finely ground and carefully cleaned chalk, is used in polishes, pigments, and putty Some dental powders and pastes contain *precipitated* chalk which is made by precipitating calcium carbonate from solutions containing the calcium ion

18. Calcium Bicarbonate, $Ca(HCO_3)_2$

Calcium carbonate is only slightly soluble in water It dissolves much more readily in water that contains carbon dioxide in solution, because of the conversion of the insoluble normal carbonate into the more soluble acid carbonate

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2.$$

The carbonic acid of the solution ionizes slightly

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

Since the ionization constant of HCO_3^- is very small,

$$K_I = \frac{[H^+] \times [CO_3^=]}{[HCO_3^-]},$$

the addition of H^+ ions from the carbonic acid reduces the concentration of $CO_3^=$ ion, because the two ions combine to form the slightly ionized bicarbonate ion, HCO_3^-. The reduction in the concentration of the carbonate ion causes more calcium carbonate to dissolve in an attempt to saturate the solution and to produce a product of the concentrations of Ca^{++} and $CO_3^=$ ions which is equal to the solubility product,

$$[Ca^{++}] \times [CO_3^=] = S\ P = 1 \times 10^{-8}.$$

The water which falls as rain contains carbon dioxide, which is dissolved from the air Surface waters also dissolve carbon dioxide from soils where it is produced by the slow oxidation and decay of organic materials When these waters come into contact with limestone rocks in the earth, the stone disappears due to the reaction described above This is an important factor in the formation of caves in limestone regions If this water finds its way through the rocks into a cave, the water slowly evaporates, carbon dioxide is liberated, and calcium carbonate is deposited If this deposit accumulates at a point on the cave's ceiling, where drops of solution seep through, the formation is called a *stalactite* If it is built up by drops falling at some point on the floor, it is called a *stalagmite*

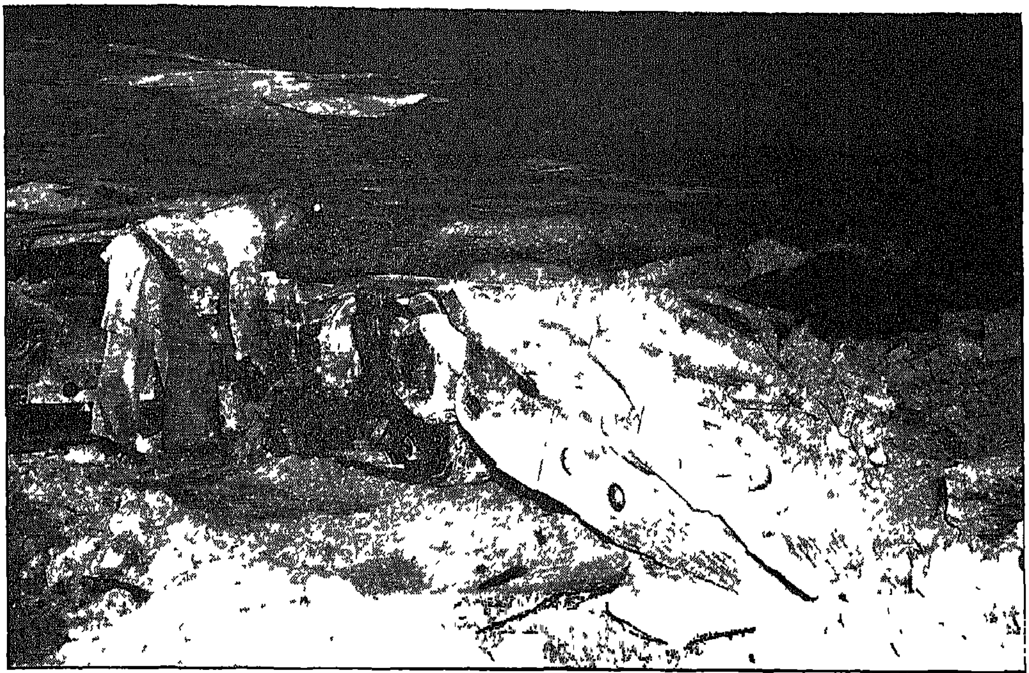
Calcium bicarbonate is converted very readily into the normal carbonate, when a solution in which it is dissolved is heated to boiling The increase in temperature causes the carbon dioxide to be completely removed and reverses the reaction

$$Ca(HCO_3)_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

If the water from springs and wells has been in contact with limestone in the earth, it contains calcium bicarbonate This substance forms a deposit of calcium carbonate when the water is heated in kettles or boilers Such waters are undesirable for use in boilers, unless some means of preventing the formation of "boiler-scale" is employed

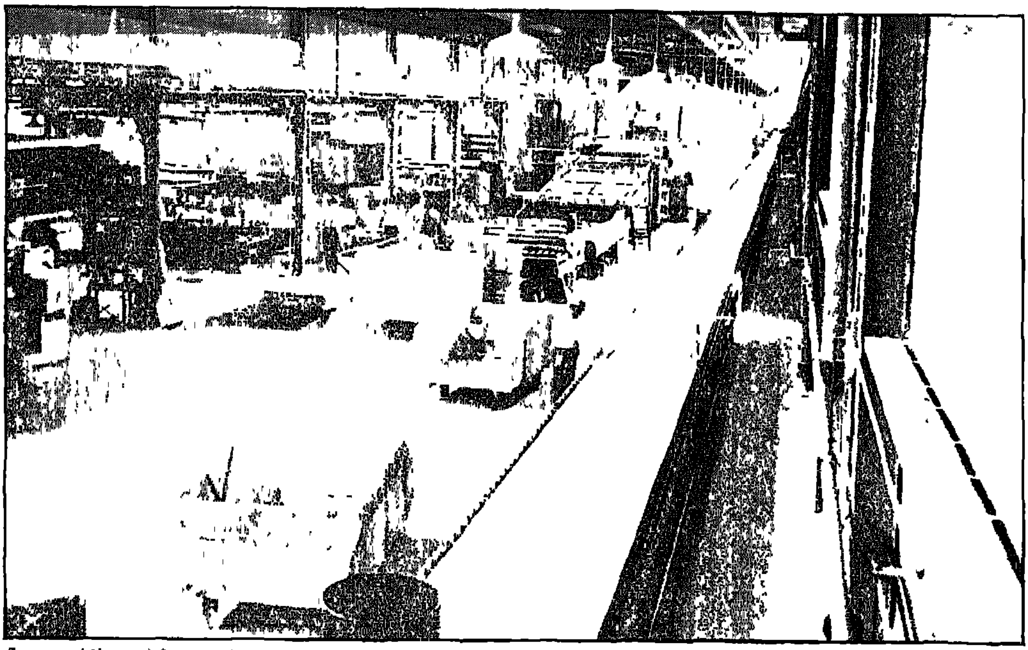
19 Calcium Chloride

Although calcium chloride can be produced very readily, by treating lime, calcium hydroxide, or calcium carbonate with hydrochloric acid, it is usually obtained as a by-product of the Solvay process for producing sodium carbonate and as a by-product of other industries This substance forms two hydrates $CaCl_2\ 6\ H_2O$ and $CaCl_2\ H_2O$. The hexahydrate crystallizes from aqueous solutions When heated, this hydrate forms the



Courtesy of National Gypsum Company

Figure 302 Mining Rock Gypsum



Courtesy of National Gypsum Company

Figure 303. General View of a Plaster Board Plant

Showing an unbroken stream of plaster wallboard moving along a conveyor belt to be dried, cut into panels, packed, and shipped

monohydrate The latter is a porous substance which is very deliquescent It is often used as a drying agent for gases and organic liquids because it combines with water to form the hexahydrate. When heated to a higher temperature, the monohydrate is changed to the anhydrous salt During dehydration, some calcium oxide is produced by hydrolysis

$$CaCl_2 + H_2O \longrightarrow CaO + 2\,HCl \uparrow .$$

The oxide causes the anhydrous salt, as it is usually prepared, to have an alkaline reaction

Calcium chloride is used to keep down the dust on highways. Owing to its deliquescence, the salt removes water from the air and forms a solution, which is very highly concentrated and which therefore has a very low aqueous vapor tension. It is also used in the manufacture of cement and in curing concrete, since it prevents such materials from drying out too quickly A solution of calcium chloride in water serves as an excellent brine for use in cold storage and refrigerating plants A mixture freezing as low as −55° can be prepared by dissolving the hexahydrate in water

20. Calcium Sulfate ($CaSO_4$)

This substance occurs in nature as *gypsum*, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ The anhydrous form of calcium sulfate occurs as the mineral *anhydrite* *Alabaster*, *satin spar*, and *selenite* are crystalline forms of the dihydrate Gypsum occurs in extensive deposits in New York, Ohio, Iowa, Michigan, Texas, and Nevada It is widely used, as shown by the annual production in the United States of more than 5,000,000 tons Our common crayon (chalk) is made from it It is also used in cement to retard the rate of setting, in certain fertilizers, in some paints, and in paper Used in fertilizers, it aids by converting ammonium carbonate into ammonium sulfate The latter ammonium salt is more stable than the former, and when it is produced, there is not so much loss of ammonia to the air

Plaster of Paris is made by partially dehydrating gypsum at a temperature of about 125° The product is $(2\,CaSO_4) \cdot H_2O$. When this substance is mixed with water, the following reaction takes place

$$(2\,CaSO_4) \cdot H_2O + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,(CaSO_4 \cdot 2\,H_2O).$$

The dihydrate that is produced by this reaction forms a hard mass, which has the same composition as gypsum but differs in being more difficult to dehydrate Because of its rapid rate of setting and its tendency to expand as it solidifies, plaster of Paris is used in making surgical casts, models, molds, and statuary Its most important use is in the manufacture of plaster for covering the interior walls of buildings These plasters also contain lime Stucco may be made from plaster of Paris and glue, which acts as a binding agent

Large quantities of gypsum and plaster of Paris are used in the building industry The pulverized rock gypsum is heated to expel most of the water that it contains, then it is mixed with mineral wool, asbestos, sawdust, or other similar materials. The mixture is wet and molded into blocks, tile, lath, boards, and other building forms, which become hard as the calcium sulfate combines with the water to form the hydrate once again *Wall board* is made from a mixture of plaster of Paris and wood pulp or by binding sheets of paper together with layers of plaster of Paris between them Heating gypsum to 450°–500° produces a very hard cement used to make flooring tile *Keene's cement* is made by heating gypsum twice, after the first heating, the product is treated with a solution of alum, and it is then heated a second time This cement is used as a very hard finish plaster Anhydrous calcium sulfate is used as a drying agent

21. Calcium Sulfite and Bisulfite

Normal calcium sulfite, $CaSO_3$, is only slightly soluble and is produced as a white precipitate when a solution of any soluble sulfite is mixed with a solution containing calcium ion Like the normal carbonate, it is converted into the acid salt

when it is treated with a solution of the acid, which in this case is formed by dissolving sulfur dioxide in water The acid sulfite or bisulfite, $Ca(HSO_3)_2$, is soluble It is prepared by treating a suspension of calcium hydroxide in water with sulfur dioxide

$$(Ca^{++} + 2\ OH^-) + 2\ H_2SO_3 \longrightarrow (Ca^{++} + 2\ HSO_3^-) + 2\ H_2O$$

It is also made by passing sulfur dioxide over wet limestone

$$CaCO_3 + 2\ H_2SO_3 \longrightarrow (Ca^{++} + 2\ HSO_3^-) + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Calcium bisulfite is used extensively in the manufacture of paper (page 603).

22. Other Compounds of Calcium

The carbide, cyanamide, and phosphates of calcium have been discussed elsewhere in this book Other important compounds of this element include the nitrate, $Ca(NO_3)_2$, which is used as a fertilizer, calcium hypochlorite and bleaching powder, calcium acetate, from which acetone is prepared, calcium chlorate, $Ca(ClO_3)_2$, which is used to kill weeds, calcium oxalate, CaC_2O_4 (page 587), calcium sulfide, CaS, and persulfides, such as CaS_4, calcium silicate, $CaSiO_3$, which is the mineral known as wollastonite, calcium tungstate, $CaWO_4$, which is used in making luminous paint, calcium borates, which are found in California and from which borax may be made (page 539), and calcium fluoride (page 342)

23 Hard Water

Although the bicarbonate of calcium is the most common substance found in "hard" water, it is not the only substance present in such waters Magnesium bicarbonate, produced in the same manner as calcium bicarbonate, causes similar losses of soap in the laundry (page 176) and produces scale when the water in which it is dissolved is used to generate steam in boilers Both of these substances produce *temporary hardness* of water, so called because the hardness may be overcome by boiling the water In boiling water the bicarbonates are converted into normal carbonates, which are only slightly soluble, and, as these precipitate, the magnesium and calcium ions are removed from the solution

Whenever water in the earth comes in contact with gypsum, this substance dissolves slightly Calcium sulfate, together with smaller amounts of other salts, such as magnesium sulfate and the chlorides of calcium and magnesium, are responsible for the condition called *permanent hardness* of water The metallic ions of permanently hard water cannot be removed by boiling, and to soften such water substances must be added to convert calcium and magnesium ions into slightly soluble compounds that will precipitate

The substances largely responsible for the hardness of water are, therefore, the bicarbonates, sulfates, and chlorides of calcium and magnesium, and, sometimes, corresponding compounds of iron, only the metallic ions of these compounds are involved in the failure of soap to lather in hard water Magnesium chloride is objectionable in water used in boilers because of its hydrolysis

$$(Mg^{++} + 2\ Cl^-) + 2\ HOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2\ (H^+ + Cl^-)$$

The acid formed by this reaction causes corrosion of the boilers.

24 Water Softeners

The following materials are examples of substances widely used to soften water by precipitation methods

(1) *Sodium Carbonate* This substance converts the ions of calcium and magnesium into the insoluble normal carbonate and relieves, therefore, both temporary and permanent hardness

$$(Ca^{++} + SO_4^{=}) + (2\ Na^+ + CO_3^{=}) \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + (2\ Na^+ + SO_4^{=})$$

$$(Ca^{++} + 2\ HCO_3^-) + (2\ Na^+ + CO_3^{=}) \longrightarrow CaCO_3 \downarrow + 2\ (Na^+ + HCO_3^-)$$

(2) *Calcium Hydroxide* A suspension of milk of lime converts the bicarbonate into the

normal carbonate but has little or no effect upon calcium sulfate It also converts soluble magnesium salts, such as the chloride or sulfate, into the insoluble hydroxide

$$(Ca^{++} + 2\ HCO_3^-) + (Ca^{++} + 2\ OH^-) \longrightarrow 2\ CaCO_3 \downarrow + 2\ H_2O$$

(3) *Zeolites and Permutit* The zeolites (page 534) are naturally occurring sodium aluminum silicates, $NaAlSiO_4$ Permutit is a manufactured product of about the same nature When water containing calcium or magnesium ions in solution passes slowly through rather thick layers of this material, the sodium in the zeolite is replaced by calcium, and the water is freed of the latter

$$2\ (Na^+ + AlSiO_4^-) + (Ca^{++} + SO_4^=) \longrightarrow (2\ Na^+ + SO_4^=) + Ca(AlSiO_4)_2 \downarrow$$

This process of water softening can be operated continuously, since the calcium aluminum silicate can be reconverted into the sodium compound by treating the zeolite, after it has been used for some time, with a concentrated solution of sodium chloride

$$Ca(AlSiO_4)_2 + 2\ (Na^+ + Cl^-) \rightleftarrows (Ca^{++} + 2\ Cl^-) + 2\ NaAlSiO_4$$

The reversal of the reaction depends upon the increase in the concentration of the sodium ion The material that has been thoroughly washed with brine is washed with pure water and is then ready to be used over again in softening more water This softening process is used in laundries and in homes where the water is too hard to be used without great waste of soap and the undesirable effects accompanying the formation of calcium and magnesium soaps as deposits upon clothing It relieves both permanent and temporary hardness

(4) *Other Precipitating Reagents* Other substances used to form insoluble salts of calcium, and in some cases insoluble magnesium salts also, include borax, trisodium phosphate, and ammonium hydroxide Borax and ammonium hydroxide are effective in relieving temporary hardness because of the alkaline character of their solutions Trisodium phosphate precipitates calcium and magnesium as insoluble phosphates and also produces an alkaline solution, which converts the bicarbonate into the normal salt The alkaline solutions of sodium phosphate and borax are produced by the hydrolysis of these salts

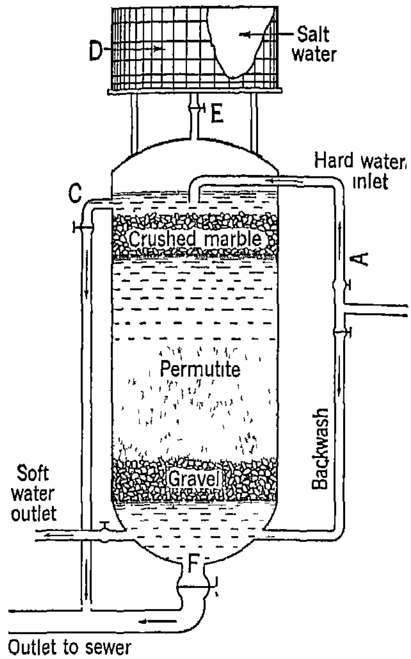


Figure 304 The Permutit Water Softener
The water to be treated enters through A Brine for the regeneration of the permutit is stored in D, flows into the permutit chamber through E, and out as waste through F

25 How the Hardness of Water is Expressed

When water is analyzed to determine its hardness, the results are usually expressed as parts of calcium carbonate per million All substances producing hardness are represented in terms of equivalent amounts of calcium carbonate Sometimes the results are expressed in degrees, one degree representing one grain per gallon, or 17 1 parts per million

CEMENT

There are several varieties of *cement* In general, the term is applied to materials that can be made up as pastes by mixing them with water and which harden or "set" in water as well as in air When we think of cement, however, we have in mind, usually, the material known as *Portland cement* The name is derived from the name of an English town, Portland Since about 1900, its use has grown until it is now one of the

most important of structural materials *Concrete* is the name applied to the hardened mass that results when a mixture of sand, crushed stone, cement, and water is poured into "forms" and allowed to stand If steel wire, cables, or rods are placed in the mixture and allowed to become embedded in the solid structure, reinforced concrete is produced

Portland cement is produced from a mixture of limestone or marl and clay or shale These substances are finely ground and mixed, and the mixture is heated or "burned" in a rotary kiln (Figure 305) At the lower end of the kiln, heat is supplied by burning gas or powdered coal, and the ground raw materials are fed in from a hopper at the upper end The material slowly moves down through the kiln, which is inclined, and at the lower end is heated to a temperature of about 1500° The powdered materials are partially fused and pass out of the lower end of the kiln in the form of small lumps, known as *clinker* The material is then cooled, and finally is ground to a powder About three per cent of gypsum is ground with it to retard the rate of setting Unless some retarding agent such as calcium sulfate is used, the cement may harden before it can be placed in the position where it is to be used

During the formation of the clinker certain chemical reactions occur These produce, essentially, tricalcium silicate, $Ca_3SiO_5(3\ CaO\ SiO_2)$, dicalcium silicate, $Ca_2SiO_4(2\ CaO\ SiO_2)$, and calcium aluminate, $Ca_3(AlO_3)_2$ $(3\ CaO\ Al_2O_3)$ The reactions which occur during the hardening of cement are very complex and not completely understood Two kinds of reactions, however, are known to occur hydration and hydrolysis The hydration of the compounds present in cement produces crystals Hydrolysis of calcium silicate and calcium aluminate produces gelatinous compounds, such as silicic acid and aluminum hydroxide, which gradually harden and hold the crystals tightly cemented together Since all of the substances which result as the cement sets are insoluble in water, cement will harden in water, although the set occurs best in the air The process continues for several weeks after an initial period of rapid hardening during the first thirty hours

The normal annual production of Portland cement in the United States is approximately 165,000,000 barrels Table 41 shows its average composition, each constituent being represented as the oxide

TABLE 41

Composition of Portland Cement

Constituent	Average percentage
Silica, SiO_2	22 5
Alumina, Al_2O_3	7 5
Ferric oxide, Fe_2O_3	3 5
Lime, CaO	62 5
Magnesia, MgO	2 5
Oxides of Sodium and Potassium (Na_2O and K_2O)	1 5

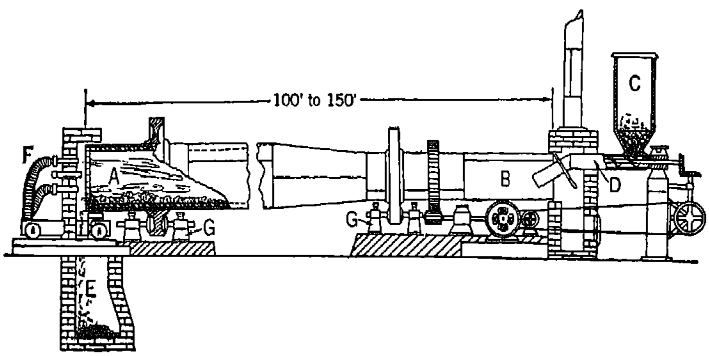


Figure 305 Cement Kiln

The raw materials are fed into the kiln (B) from the hopper (C) Powdered coal and air are blown into the lower end of the kiln through F Clinker falls out of the kiln at A into the receiver E The kiln is rotated by means of the gears G.

If gypsum is added, the cement's composition also shows about two per cent of sulfur trioxide, SO_3, and a correspondingly larger percentage of lime and somewhat smaller percentages of the other constituents.

26. Other Cements

A rapidly setting cement is made by fusing a mixture of finely ground limestone and the mineral bauxite, which is the oxide of aluminum. This cement is composed, therefore, of calcium aluminate. *Keene's cement* may be produced by heating gypsum that has been treated with a solution of alum (potassium aluminum sulfate). Plumbers use a cement made from a mixture of glycerine and litharge, PbO. Zinc oxide and phosphoric acid form one of the common cements used in dentistry. Solutions of pyroxylin in amyl acetate, or other solvents, may be used to cement wood, glass, and porcelain. A solution of sodium silicate is used to cement pasteboard in making cartons. Tricalcium silicate is used as a quick-setting cement. Also see Sorel cement, page 667.

COMPOUNDS OF MAGNESIUM

Most of the compounds of magnesium are produced either from the carbonate, which is found in nature as the mineral magnesite (page 654), or from magnesium chloride which is recovered during the production of potassium salts from the Stassfurt deposits, from the liquor remaining after salt is crystallized from brines pumped from salt wells, or from sea water.

27. Magnesium Oxide and Magnesium Hydroxide

The oxide of magnesium is sometimes called *magnesia*. It can be produced by allowing the metal to burn in the air or by the decomposition of the carbonate. The latter method is most often used, since the carbonate decomposes very readily upon heating, more readily in fact than calcium carbonate. The oxide reacts with water less rapidly and less vigorously than the oxide of calcium, which it resembles in general properties. It has a melting point of about 2800°, and because of this property is used in making fire brick and crucibles, and as a lining of furnaces. It also finds some use in the manufacture of certain kinds of stucco, cement, and building materials. Magnesia produced by heating magnesite at a temperature of about 1400° is inactive and a very poor conductor of heat; it is used as a heat insulator in covering hot water and steam pipes.

The hydroxide is less soluble and less basic in character than calcium hydroxide. It is formed as a precipitate when a soluble hydroxide is added to a solution containing magnesium ion. The precipitate can be made to dissolve by adding ammonium salts. This effect is due to the tendency of the ammonium ion to react with the hydroxyl ion to form ammonia and water. If a very great concentration of ammonium ion is present, the concentration of the hydroxyl ion is reduced to a small value. Since the product of the concentration of the magnesium ion and the square of the concentration of the hydroxyl ion is a constant, in a saturated solution of $Mg(OH)_2$, the reduction in the concentration of the OH^- ion calls for a corresponding increase in the concentration of the Mg^{++} ion. This requirement means that more and more of the precipitate of magnesium hydroxide must dissolve as the concentration of the OH^- ion is reduced. If this concentration is reduced sufficiently, all of the precipitate may be made to dissolve.

$$[Mg^{++}] \times [OH^-]^2 = \text{solubility product} = 1 \times 10^{-11}$$

Milk of magnesia is the name given to a suspension of the hydroxide in water. This suspension is used in medicine as a laxative and as an anti-acid. It is also used as an antidote when strong acids are swallowed. The magnesium ion is not injurious to the body, and the concentration of the hydroxyl ion in the suspension is so small that there is no danger.

28. Magnesium Carbonate

Like calcium, magnesium forms a slightly soluble normal carbonate and a soluble bicarbonate, $Mg(HCO_3)_2$. The normal carbonate is

more soluble, however, than normal calcium carbonate. The addition of a solution of sodium carbonate to a solution containing magnesium ion forms a precipitate of the basic carbonate, $(3\ MgCO_3)\ Mg(OH)_2\ 4\ H_2O$, sometimes called *magnesia alba*, which is used in dental powders and pastes, in polishing powders, and as a heat insulator.

29. Other Salts of Magnesium

Magnesium sulfate occurs naturally as *kieserite*, $MgSO_4\ H_2O$, and *epsomite*, $MgSO_4\ 7\ H_2O$. The latter, in a pure form, is familiar as *Epsom salts*. It is also found in many mineral waters, in salt deposits, and in the mother liquor after salt is removed from sea water or from the brines of salt wells. It is used in medicine as a purgative, in weighting cotton and silk, in sizing paper, and in fireproofing fabric.

Magnesium chloride is found in sea water and in salt deposits. One of its most important natural occurrences is as the double salt, *carnallite* ($MgCl_2\ KCl\ 6\ H_2O$), of the Stassfurt salts, from which it may be obtained as a by-product of the recovery of the potassium chloride. Magnesium chloride crystallizes from aqueous solutions as the hexahydrate, $MgCl_2\ 6\ H_2O$. Upon heating, this hydrate does not form the anhydrous salt but reacts to form hydrochloric acid and magnesium oxide.

$$MgCl_2 + H_2O \longrightarrow 2\ HCl + MgO$$

This reaction has been suggested as a means of producing hydrochloric acid. Magnesium oxide and magnesium chloride react to form the basic salt, $MgO\ MgCl_2$. The formation of this compound is the essential principle of *Sorel cement*, which is used to produce a substitute for tile in covering walls and floors. When it contains small amounts of magnesium chloride, salt becomes moist and clogs the openings of the salt "shaker." This condition is caused by the deliquescence of the magnesium chloride and can be prevented by adding starch to keep the salt from "caking," or by adding sodium bicarbonate, which precipitates the magnesium as the basic carbonate, $Mg(OH)_2\ 3\ MgCO_3\ 4\ H_2O$.

Ammonium magnesium phosphate, NH_4MgPO_4, a slightly soluble crystalline solid, is formed whenever a soluble phosphate is added to a solution containing magnesium and ammonium ions. The formation of this compound is a means of detecting the presence of magnesium ion or phosphate ion in a solution. The same substance is formed in the quantitative determination of either of these ions in a solution. In this determination the ammonium magnesium phosphate is precipitated by adding ammonium hydroxide and sodium phosphate, if magnesium is to be determined, or by adding magnesium chloride, if the phosphate ion is to be determined. The precipitate is filtered and ignited, whereupon it is converted into the pyrophosphate, $Mg_2P_2O_7$, which is weighed.

COMPOUNDS OF BERYLLIUM

Beryllium hydroxide is amphoteric. It dissolves in solutions of acids to form salts in which beryllium acts as a divalent metal.

$$Be(OH)_2 + 2\ (H^+ + Cl^-) \longrightarrow BeCl_2 + 2\ H_2O$$

It also dissolves in solutions of bases to form salts, called *beryllates*, in which beryllium forms the divalent negative ion, $BeO_2^{=}$ or the univalent ion $HBeO_2^-$.

$$H_2BeO_2 + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (Na^+ + HBeO_2^-) + H_2O$$

Beryllium chloride is highly hydrolyzed.

$$BeCl_2 + HOH \longrightarrow BeOHCl + (H^+ + Cl^-)$$

This behavior is in keeping, of course, with the weak basic character of beryllium hydroxide, for, as we have frequently observed, the tendency of the salts of a metal to hydrolyze increases as the amphoteric or nonmetallic character of the element becomes more pronounced. Other salts of beryllium, such as the sulfate, $BeSO_4$, and a basic carbonate are also known, but none of these compounds is important.

COMPOUNDS OF STRONTIUM

Strontium compounds are less abundant than those of magnesium, calcium, and barium. The element resembles calcium, and its compounds have properties that are intermediate between those of the corresponding compounds of calcium and barium.

Strontium hydroxide is a moderately strong base and dissolves to a considerable extent in hot water. It is sometimes used in sugar refineries in some parts of the world to remove cane sugar from molasses. With sucrose, strontium hydroxide forms an insoluble compound that can be separated by filtration from the invert sugar and other non-crystallizing sugars of molasses. The precipitate is mixed with water and then treated with carbon dioxide, which precipitates strontium as the carbonate and liberates free, pure sucrose.

A few compounds of strontium, including the bromide and iodide, are used in medicine. The most important use of strontium compounds is in fireworks, flares, fuses, and other lights, to which the strontium gives a red color. Strontium nitrate is most often used for this purpose.

The separation of calcium and strontium in analytical chemistry is difficult because their compounds dissolve in water to about the same extent. The most widely used method involves the precipitation of strontium as the sulfate, calcium sulfate being much more soluble than strontium sulfate. If a saturated solution of calcium sulfate is added to a solution containing Sr^{++} and Ca^{++}, there is, of course, little probability that $CaSO_4$ will be precipitated, since it is a solution of that substance that is added. This solution contains a sufficient concentration of $SO_4^{=}$ ions to exceed the solubility product of $SrSO_4$, even in solutions containing only a small concentration of Sr^{++} ion.

$$[Sr^{++}] \times [SO_4^{=}] = 2.8 \times 10^{-7} = S.P.$$
$$[Ca^{++}] \times [SO_4^{=}] = 6 \times 10^{-5} = S.P.$$

COMPOUNDS OF BARIUM

30. Barium Oxide, Peroxide, and Hydroxide

The oxide of barium may be prepared by decomposing the carbonate, which occurs in nature as the mineral *witherite*. This decomposition is much more difficult to effect than the decomposition of calcium carbonate. A temperature of approximately 1400° must be used to produce the oxide rapidly.

$$BaCO_3 \rightleftarrows BaO + CO_2 \downarrow.$$

The reaction can be carried out at lower temperatures, by mixing finely divided carbon with the barium carbonate before it is heated. The carbon aids the reaction by converting the carbon dioxide as it is liberated into carbon monoxide and thus shifting the point of equilibrium of the reaction toward the right.

When heated at 500°–600° in a current of air, barium oxide combines with oxygen to form *barium peroxide*, BaO_2. If the barium peroxide is then heated to 700°–800°, the reaction is reversed, and pure oxygen is liberated. This is the basis of Brin's process for producing oxygen (page 67). Barium peroxide may also be used to produce hydrogen peroxide (page 186).

Like quicklime, the oxide of barium is "slaked" by the addition of water. The hydroxide, $Ba(OH)_2$, is formed. The oxide reacts with water vigorously and might be used to a greater extent as a dehydrating agent if it were more easily produced, and if barium compounds were as abundant as those of calcium. The hydroxide may also be produced by treating barium carbonate with superheated steam. It dissolves to a greater extent (37 g per liter at 18°) in water than the hydroxides of the other alkaline earth metals, and the solution (0.1N) is ionized to the extent of 77 per cent of the hydroxide. It is therefore a moderately strong base. The solution, which is called *baryta water*, is used in certain analytical procedures in the chemical laboratory. When so used, it must be carefully stored out of contact with air in order that it may not absorb carbon dioxide, which reacts with the hydroxide to form the insoluble barium carbonate. Since the carbonate is precipitated, when it forms, a solution of barium hydroxide has this advantage over one of sodium or potassium hydroxide, which also absorbs carbon dioxide from the air. In solutions of

the alkali hydroxides, soluble carbonates are produced, and these give trouble in the titration of solutions with acids by interfering with the sharpness of the end point obtainable with an indicator This trouble is not encountered in the use of the barium hydroxide solution since any carbonate that forms does not remain in solution

31 Barium Sulfate and Barium Sulfide

Since barium sulfate is the mineral in which barium occurs most abundantly, it is frequently used to produce other barium compounds The sulfate is only slightly soluble even in acids To convert it into the chloride or nitrate of barium, the sulfate must first be changed into a compound that will dissolve in solutions of HCl or HNO_3 The sulfate is first fused with sodium carbonate (page 651) to form barium carbonate, or it is reduced, by heating it with carbon, to barium sulfide

$$BaSO_4 + 4\,C \longrightarrow 4\,CO + BaS.$$

The carbonate or the sulfide is then dissolved in hydrochloric or nitric acid to produce the chloride or nitrate of barium These salts are then crystallized by the evaporation of the water from the solution

Barium sulfide reacts with zinc sulfate to form barium sulfate and zinc sulfide, both of which are slightly soluble salts

$$BaS + ZnSO_4 \longrightarrow BaSO_4 \downarrow + ZnS \downarrow$$

This reaction is the basis of the production of *lithopone*, a mixture of $BaSO_4$ and ZnS, which is used in paint In addition to possessing excellent "covering power," lithopone has certain other advantages over white lead in paint It is not poisonous, and it is not blackened by hydrogen sulfide, which converts the white lead of "lead" paints into black lead sulfide It is used chiefly, however, in paints for interiors, since it slowly darkens when exposed for a long time to bright sunlight The production of lithopone accounts for about one half of the 300,000 tons or more of barium products consumed in this country annually

Barium sulfate itself is used in the manufacture of white paints as *permanent white* Because of its tendency to form crystals, however, it does not possess satisfactory covering power, unless it is very finely divided Barium sulfate is also used as a filler in rubber, oilcloth, linoleum, and paper Paper "filled" with this salt is relatively heavy Barium sulfate is also produced in the detection and quantitative estimation of either barium or sulfate ions Because it is only very slightly soluble in water, the barium sulfate produced when barium chloride or nitrate is added to a solution containing a soluble sulfate, or when sodium or ammonium sulfate is added to a solution containing barium ion, may be separated by filtration, dried, and weighed as a quantitative measure of the quantity of sulfate ion or barium ion in the sample Barium sulfate is used in securing X-ray photographs of the intestinal tract This substance is opaque to X-rays, and the patient drinks a mixture of barium sulfate and water Ground barite is placed in oil wells that produce natural gas, the barium sulfate sinks, forming a layer of heavy material at the bottom of the well and preventing the escape of the gas

32 Other Salts of Barium

Certain other salts of barium have minor uses. The nitrate and chlorate are used to produce green colors in fireworks and signal lights of various kinds The carbonate is used as a rat poison The chloride is sometimes used to remove the sulfate which is present in sodium chloride as sodium or magnesium sulfate Barium fluosilicate is used as an effective insecticide Largely because of the wide use of lithopone, the production of barium compounds has become an important industry in the United States during the last quarter of a century In a normal year the production of lithopone alone amounts to 150,000–200,000 tons

33 Detection of Barium

In the presence of strontium ion barium

cannot be tested for successfully by adding a soluble sulfate to form barium sulfate There is too much chance that strontium sulfate, which is also only slightly soluble, may precipitate This difficulty may be avoided by using a saturated solution of strontium sulfate in the test for barium, since barium sulfate is less soluble than strontium sulfate.

Usually, the detection of barium depends upon the precipitation of barium as the chromate In the separation of barium and strontium the chromate ion is preferable to the sulfate because there is a greater difference between the solubilities of the two chromates than there is between the solubilities of the two sulfates The precipitation of strontium chromate may be avoided, and the detection of barium made still more positive, if the chromate ion is added to a solution acidified with acetic acid The acid converts a portion of the chromate ions into the dichromate ions:

$$2\,CrO_4^{=} + 2\,H^+ \longrightarrow Cr_2O_7^{=} + H_2O$$

This reaction lessens the concentration of the chromate ion and renders less likely the chance that the solubility product of strontium chromate may be exceeded The solubility product of barium chromate may be exceeded, even in the presence of a moderate concentration of the acid, since it is much smaller To regulate the hydrogen ion concentration, and indirectly to regulate also the concentration of the chromate ion, sodium acetate is added along with the acetic acid If this is not done, neither barium nor strontium chromate may be precipitated, unless a very limited and carefully determined amount of acid is added

Review Exercises

1 From what mineral sources are the alkaline earth metals and their compounds produced?
2 In what way does the hydroxide of beryllium differ from the hydroxides of the other metals of this group?
3. Compare the solubilities of the oxalates, sulfates, chromates, and carbonates of calcium, strontium, and barium (See Table of Solubility Products, Appendix) How, in general, do the solubilities of the strontium compounds compare with those of calcium and barium?
4 If you were to attempt to precipitate only calcium from a solution containing the three chlorides, $CaCl_2$, $SrCl_2$, and $BaCl_2$, which ion in the following list would you use? Chromate, oxalate, carbonate. Explain
5 How would you convert the following substances one into another in the order indicated?

(a) $CaCO_3 \longrightarrow CaO \longrightarrow Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(NO_3)_2$
(b) $Mg(HCO_3)_2 \longrightarrow MgCO_3 \longrightarrow MgCl_2$
(c) $BaSO_4 \longrightarrow Ba(NO_3)_2 \longrightarrow BaCO_3 \longrightarrow BaCl_2$

6. Explain why ammonium salts interfere in the precipitation of magnesium hydroxide Would you expect ammonium salts to have a similar effect upon the precipitation of the hydroxides of calcium, strontium, and barium? Explain.
7 Why is barium sulfate practically insoluble in strong acids, while barium carbonate and barium chromate, which have approximately the same or smaller solubilities in water than the sulfate, dissolve readily even in dilute HCl?
8 The lime removed from a certain lime kiln during a day's run is 15 tons. Assuming that the rock is 95 per cent pure $CaCO_3$ and the remainder inert material, and that calcination is complete, what weight of stone is required to produce this quantity of lime and what (standard) volume of carbon dioxide is liberated?
9. Calculate the normality of saturated solutions of calcium hydroxide at 10° and 100°
10 Assuming equal transportation costs, one ton of lime can be shipped for the same price as one ton of calcium hydroxide (slaked lime) What weight of calcium hydroxide could be produced from this weight of lime? What is the advantage of shipping slaked lime instead of quicklime?
11 The solubility of calcium sulfate is 0.2 g per 100 ml of water at 18° C What weight of soap must be used to precipitate the calcium ion in 10 liters of water, if the water contains 20 per cent as much calcium sulfate as a sat-

urated solution and if the soap is pure sodium palmitate?

12. What weight of barium sulfate is required to produce 1000 tons of lithopone?

13 Compare the volumes of hydrogen produced, under the same conditions, by the reaction of HCl with 10 g each of calcium and magnesium.

14 Why can barium sulfate be precipitated from a solution of barium chloride by adding a saturated solution of calcium sulfate, while calcium sulfate cannot be precipitated by adding a saturated solution of barium sulfate to a solution of calcium chloride?

15 What effect does sodium acetate have upon the precipitation of barium chromate in a solution containing acetic acid, barium, and chromate, $CrO_4^{=}$, ions? Explain

16 Enumerate as many uses as you can for limestone and lime in the manufacture of chemicals (One use for limestone, for example, is in the manufacture of calcium carbide)

References for Further Reading

Evans, U R, *Metals and Metallic Compounds*, vol II

Howe, H E, *Chemistry in Industry*, vol II, chap XXII

Barium *Ind and Eng Chem*, *News Edition*, **19**, 788 (1941), *Ind and Eng Chem*, **27**, 1488 (1935), **32**, 568 (1940)

Beryllium *Ind and Eng Chem*, **28**, 1424 (1936)

Calcium *Trans Amer Electrochemical Society*, **66**, 63 (1934), **67**, 169 (1935), **68**, 293, 309 (1935)

Cement, *J Chem Ed*, **6**, 1854 (1929), *Ind and Eng Chem*, **26**, 669 (1934), **27**, 242, 638 1935), *Chem and Met Eng*, **46**, 629 (1939)

Gypsum *J Chem Ed*, **7**, 2788 (1930)

Lime *Ind and Eng Chem*, **20**, 415 (1928), *Chem and Met Eng*, **27**, 347 (1922), **28**, 1066, 1088, 1112 (1924)

Magnesium *Chem and Met Eng*, **43**, 116 (1936), 45, 478 (1938), **48**, 3-75, 9-91, 11-76, 140 (1941), **49**, 1-88 (1942), *Ind and Eng Chem*, **27**, 1333 (1935), **28**, 383 (1936), **31**, 969 (1939), **32**, 1343 (1940), **33**, 932 (1941), *News Edition*, **19**, 222 (1941), *J Chem Ed.*, **19**, 556 (1942)

Water Softening *Ind and Eng Chem*, **16**, 621 (1924), **33**, 697, 1203 (1941), *J Chem Ed*, **4**, 945 (1927), *Chem and Met Eng*, **25**, 23 (1921), **27**, 1211 (1922), **28**, 862 (1923)

43

METALS OF THE B DIVISIONS OF GROUPS ONE AND TWO

TABLE 42

Properties of Copper, Silver, Gold, Zinc, Cadmium, and Mercury

	At. wt.	Density	Melting point	Valences
Copper	63.57	8.9	1,083°	1, 2
Silver	107.88	10.5	960.5°	1
Gold	197.2	19.3	1,063°	1, 3
Mercury	200.61	13.546	−38.87°	1, 2
Zinc	65.38	7.14	419.4°	2

COPPER

1. History and Occurrence

Copper was probably the first metal to be widely used by man. Its name, originally *cyprium*, is derived from Cyprus, an island from which it was obtained by the Romans. Later it came to be called *cuprum*. Copper was obtained at Sinai at least 5000 years before the beginning of the Christian era, and many copper instruments and articles that are more than 6000 years old are in the possession of museums.

The most important deposit of *native* copper in the world is found in the Michigan peninsula in the region around Houghton. The ores of copper include oxides, sulfides, and carbonates. Probably the largest known deposit of copper is a sulfide which has been incompletely oxidized to the sulfate; this is in the Andes mountains of Chile. *Chalcopyrite*, $CuFeS_2$, is one of the most valuable ores. Others are *chalcocite*, Cu_2S, *cuprite*, Cu_2O; *melaconite*, CuO, and *malachite*, $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$. Almost all countries produce some copper. The extensive deposits of South America and Africa have, in recent years, become important sources of the metal, but at the present time the United States leads in production. The ores of the United States are found in Arizona, Utah, Montana, New Mexico, Tennessee, and California, in addition to the Michigan deposits of native copper to which we have previously referred. These states produce about one third of the world's annual copper production of 2,500,000 metric tons. Chile now ranks second to the United States, and Rhodesia, the Belgian Congo, and Canada also rank high in the production of copper.

2. Metallurgy

The metallurgy of copper is a fairly simple process when the metal occurs in the uncombined state. The ore is ground and some of the gangue, or earthy material, is washed away by a stream of water. The material is then heated until the copper melts, and a flux is added to form a fusible slag with the gangue. The liquid slag rises to the top and the heavier copper collects on the bottom.

Ores that contain copper in the form of the oxide, hydroxide, or carbonate may be leached with dilute sulfuric acid, which dissolves the compounds of copper, forming a solution of cupric sulfate. Dilute ammonium hydroxide may also be used. This causes the copper to pass into solution as the complex ion $Cu(NH_3)_4^{++}$. The solutions obtained by leaching are then electrolyzed to precipitate the copper.

The sulfide ores, which are most impor-

tant, must be smelted. Since these ores contain only a few per cent of copper-bearing compounds, they are first concentrated by grinding, washing with running water, and flotation The ore is then roasted to remove a portion of the sulfur In smelting chalcopyrite, which contains a considerable amount of iron, sand is added to convert the iron into ferrous silicate, an easily fusible slag If the ore contains an excess of silica and alumina (Al_2O_3), limestone is added as a flux The product of the reverberatory smelting furnace consists of a melted mixture of different metallic sulfides, particularly the sulfides of copper and iron This mixture is called *matte* It is mixed with coke and placed in a *converter*, which is made of steel and lined with magnesite brick A blast of air is admitted near the bottom of the converter to convert iron sulfide into the oxide which, in turn, reacts with silica to form ferrous silicate This slag is poured off by tilting the converter A portion of the cupric sulfide is changed at the same time, or by a continuation of the air blast, to cuprous oxide, which then reacts with the remainder of the cupric or cuprous sulfide to form free copper and SO_2:

$$2\,Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow 6\,Cu + SO_2 \uparrow .$$

The copper is poured into molds and allowed to cool At this stage of the process, the copper is called "blister" copper, because of the large blisters, or bubbles, formed by escaping gases as the metal solidifies

Refining consists of remelting the "blister" copper in a silica-lined reverberatory furnace, where the impurities are oxidized and changed into slag Some copper may be oxidized to cuprous oxide, which is soluble in melted copper To prevent this occurrence, powdered coal is added to act as a reducing agent, or the melted metal is stirred with sticks of green wood The copper is next cast into large plates, which are used as anodes in electrolytic cells. Pure sheet copper serves as the cathode, and sulfuric acid is the solution of the cell The impure copper passes into solution at the anode, and pure copper deposits on the cathode The gold and silver in the copper anodes do not dissolve, because they have very weak solution pressures Consequently, these metals, together with small quantities of palladium, platinum, and other inactive impurities, fall to the bottom of the electrolytic cell, forming "anode mud" The bath contains sodium chloride, which precipitates any silver that passes into solution as silver chloride This precipitate also becomes a part of the mud This mud is the source of a considerable portion of the world's silver and gold production, and the recovery of these metals more than pays the cost of refining the copper The zinc of the impure copper anode dissolves more readily than copper, because of its greater solution pressure, but the zinc ions are less readily discharged at the cathode than the cupric ions The refined copper deposited on the cathode is about 99 95 per cent pure

3 Properties and Uses of Copper

Copper is remarkably ductile, malleable, and flexible The pure metal is an excellent conductor of electricity. Its color is red, when the metal is observed by light reflected from its surface, but it is green, when observed by light that passes through thin sheets Pure copper cannot be hardened by heat-treatment as steel is hardened Some of its alloys, however, are very hard and can be tempered by heat-treatment

The chemical properties of copper are those of a relatively inactive metal It unites with oxygen, when it is heated in the air, forming CuO and some Cu_2O It dissolves in solutions of oxidizing acids, such as sulfuric and nitric acids, but in the nonoxidizing acids (HCl) it dissolves slowly and only when oxygen is present. In moist air it is coated with a green deposit of the basic carbonate or sulfate It combines with sulfur and the elements of the halogen family more readily than with oxygen. Its valences (both positive) are 1 and 2 In the

monovalent state its ions are colorless, while divalent copper is blue. Its compounds are poisonous.

Next to iron, copper is probably the most important of the metals. Its most important use on the basis of the quantity consumed, is in the production of alloys, of which there are several hundred *Brass* and *bronze* are terms applied to many copper alloys which may vary widely, not only in the percentages of the constituents, but also in the number of metals in the alloys; there are almost 300 different kinds of brass There are simple brasses that contain only copper and zinc, some brasses contain lead; others contain tin, aluminum, iron, manganese, and nickel Ordinary bronze is an alloy of tin and copper, but bronzes containing phosphorus, lead, aluminum, iron, silicon, manganese, nickel, zinc, and other elements are also well known Gun metal contains copper, tin, zinc, and lead; German silver is an alloy of copper, zinc, and nickel, and Britannia metal contains copper, tin, lead, and antimony The gold in coins and jewelry contains copper and silver. Sterling silver contains 7.5 per cent of copper Silver and gold coins contain 10 per cent of copper, and nickel coins contain 75 per cent of copper

Large amounts of copper are used as an electrical conductor for telephone and telegraph lines and in various electrical instruments and devices. Copper is the best conductor of the cheaper metals The copper used for this purpose must be very pure, since impurities lower the conductivity enormously A few hundredths of a per cent of arsenic lowers the conductivity as much as 10 or 15 per cent

Copper is also used in electrotyping After type has been set up, an impression of it is made in wax and this is covered with graphite, which serves as an electrical conductor The wax-form is then placed as the cathode in an electrolytic cell containing cupric ions, and the copper is deposited on the letters of the wax plate The thin metal coating is then removed from the wax and reinforced on the reverse side with lead which is poured, while molten, upon the copper sheet Copper also finds use as sheathing for ships, in rollers for printing cotton cloth, in making screens, roofing, trimming for houses, and various utensils used in the kitchen and in industry

4 Oxides and Hydroxides of Copper

Copper forms two oxides *cuprous oxide*, Cu_2O, and *cupric oxide*, CuO. Cuprous oxide is found in nature in the form of the mineral called "ruby copper " It may be produced in the laboratory as a reddish-brown substance by gently heating copper in the air, by reducing cupric compounds in the presence of an alkali ($NaOH$), or by treating cuprous chloride with sodium hydroxide The last of these methods should produce cuprous hydroxide, but this substance is extremely unstable even at ordinary temperatures, and although it probably forms momentarily, it is changed immediately into cuprous oxide and water The second method is illustrated by the action of glucose, as a reducing agent, upon Fehling's solution (page 598) This solution is an alkaline mixture containing a cupric salt, sodium hydroxide, and sodium potassium tartrate In the absence of the tartrate ion, cupric hydroxide precipitates, but when the tartrate is present, a dark blue complex tartrate ion of copper is produced This ion is very slightly ionized, hence the cupric hydroxide dissolves If glucose is added, it reduces the trace of the cupric hydroxide which is present to Cu_2O and thus reverses the reaction which previously had formed the complex ion

Cupric oxide is black It can be prepared by heating copper powder, wire, or foil in the air or in oxygen This is the method used to prepare it in commercial quantities It is also produced when the nitrate or carbonate of copper is heated. If the hydroxide that is precipitated, when sodium hydroxide is added to a solution of a cupric salt, is heated it decomposes into cupric oxide and water.

Cupric oxide is not soluble in water It dissolves in acids to form cupric salts

Because of the ease with which copper can be reduced to a valence of one or to the metal, cupric oxide is a good oxidizing agent As such, it is often used in the analysis of organic compounds to determine the percentage of carbon that they contain When the carbon is oxidized by the cupric oxide, carbon dioxide is produced, this product is then absorbed in a solution of sodium or potassium hydroxide, and the gain in the weight of the solution is taken as a measure of the quantity of carbon dioxide produced and absorbed When a coil of copper wire or a copper gauze is heated in the oxidizing flame and then is dipped into a solution containing methyl alcohol, the cupric oxide formed by the oxidation of the copper oxidizes the alcohol to formaldehyde (page 585) This is one of the commonly used methods of detecting methyl alcohol In addition to its use as an oxidizing agent, cupric oxide is used to remove the sulfur in petroleum products, to color glass and porcelain, and in the manufacture of cupric salts

As already stated, cuprous hydroxide is a hypothetical substance When it is formed by the double decomposition of a cuprous salt and a soluble hydroxide, it decomposes at once and completely into the oxide Cupric hydroxide decomposes when slightly heated The solubility of this hydroxide in the presence of the tartrate ion has been mentioned (page 674) It is also soluble in ammonium hydroxide, since the cupric ion combines with molecules of ammonia to form a very weakly ionized complex ion

$$Cu(OH)_2 \downarrow \rightleftarrows Cu^{++} + 2OH^-$$
$$4\,NH_4^+ + 4\,OH^- \rightleftarrows 4\,NH_3 + 4\,H_2O$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$Cu(NH_3)_4^{++}$$

The concentrated solution contains the copper in the form of the compound $Cu(NH_3)_4(OH)_2$ This solution has a dark blue color, which is distinctive enough to make the reaction a means of detecting copper The solution is also used in one of the processes (page 616) of manufacturing artificial silk from cellulose *Bordeaux mixture* contains cupric hydroxide and calcium sulfate. It is made by adding slaked lime to a solution of cupric sulfate, and is used in the form of a spray as a fungicide and insecticide

5. Cuprous Salts

Cuprous chloride is a white, slightly soluble salt It can be prepared by reducing cupric chloride with metallic copper in the presence of hydrochloric acid Air is excluded as completely as possible to prevent oxidation

$$CuCl_2 + Cu \longrightarrow 2\,CuCl \downarrow .$$

Cuprous chloride dissolves in an excess of HCl to form the compound $H^+CuCl_2^-$ This solution is used in the analysis of certain gases that contain oxygen and carbon monoxide When oxygen is absorbed, the oxychloride, Cu_2OCl_2, is produced, and in the case of carbon monoxide, the compound $CuCOCl \cdot H_2O$ is formed

Cuprous sulfide, Cu_2S, may be prepared by heating cupric sulfide in the absence of air and by reducing cupric sulfide by means of hydrogen

$$2\,CuS \longrightarrow Cu_2S + S \uparrow$$
$$2\,CuS + H_2 \longrightarrow H_2S + Cu_2S$$

6 Cupric Salts

Cupric ion is blue Its salts are, in general, more soluble and more stable than the cuprous compounds In aqueous solution, they hydrolyze to some extent, producing acid solutions This behavior indicates the weakly basic properties of cupric hydroxide Both normal and basic cupric salts can be prepared Most of the salts are prepared from the oxide, carbonate, or the free metal They are usually blue, yellow, or green

Cupric sulfate is the most important commercial salt of copper It is prepared by treating the oxide or carbonate with sulfuric acid, by the oxidation of cupric sulfide, or by treating granulated copper with sulfuric acid Commercially it is prepared in the refining of silver (page 678) or by the oxidation of sulfide minerals, such as chalcopyrite, that contain copper The pentahydrate, $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, crystallizes as blue triclinic crystals from aqueous solutions This com-

pound is called "blue vitriol" or "blue stone." Other hydrates are known. The anhydrous salt, which is prepared by heating any of the hydrates, is white. Because of its strong tendency to form hydrates, the anhydrous sulfate is used to dry organic liquids. Because it combines with water, giving a blue solution of the hydrate, the anhydrous salt is also used to detect water in liquids, such as alcohol.

Cupric sulfate has a number of uses. It is used in the preparation or manufacture of other copper compounds, Bordeaux mixture (page 675), Fehling's solution, insecticides, germicides, fungicides, paint pigments, and artificial silk. It is used in making the electrolytic bath in the refining of copper, in electroplating, in electrotyping, and in certain electro-chemical cells (page 635). At one time, it was used to produce a green color in canned peas and green beans, but this use has been discontinued because of the poisonous action of copper compounds. It is sometimes used in very small amounts to destroy the algae that grow in municipal water supplies (page 176) and which give the water a disagreeable odor and taste. A minute trace of cupric sulfate is all that is necessary for this purpose.

Cupric sulfide is a black compound. It is one of the least soluble sulfides, and therefore can be precipitated by the treatment of a solution containing a cupric salt with hydrogen sulfide, even in the presence of a moderate concentration of hydrochloric acid (page 497). It can be prepared, also, by the action of sulfur vapor upon hot copper. This salt of copper is important only in analytical procedures by which copper is separated from other metals. Its insolubility in hydrochloric acid provides a means of separating copper from the metals which form sulfides that are soluble in this acid (zinc, cobalt, iron, nickel, etc.). Its very slight solubility in a solution of ammonium sulfide (page 523) makes possible the separation from arsenic, antimony, and tin. Cupric sulfide does dissolve readily in hot dilute nitric acid.

$$3\,CuS + 8\,(H^+ + NO_3^-) \longrightarrow 3\,(Cu^{++} + 2\,NO_3^-) + 2\,NO\uparrow + 4\,H_2O + 3\,S\downarrow.$$

This reaction is used to separate copper from mercury, since mercuric sulfide is not readily soluble in nitric acid.

Other common cupric salts are:

Cupric chloride,	$CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (green)
Cupric nitrate,	$Cu(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ (blue)
Cupric acetate,	$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$ (green)
Cupric bromide,	$CuBr_2$ (dark brown)
Basic cupric carbonate,	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (green) *malachite*
Basic cupric carbonate,	$(CuCO_3)_2 \cdot Cu(OH)_2$ (light blue) *azurite*

7. Complex Cyanogen Compounds

When a solution of sodium or potassium cyanide is added to a solution of a cupric salt, free cyanogen escapes and a precipitate of cuprous cyanide is formed.

$$2\,(Cu^{++} + 2\,Cl^-) + 4\,(K^+ + CN^-) \longrightarrow 4\,(K^+ + Cl^-) + 2\,CuCN\downarrow + (CN)_2\uparrow$$

If an excess of the alkali cyanide is added, the precipitate dissolves, because of the formation of a complex ion containing univalent copper and cyanogen. This ion is the *cuprocyanide* ion and the potassium compound is *potassium cuprocyanide*. Although other complex cyanides may be produced, this compound is typical.

$$CuCN + (K^+ + CN^-) \longrightarrow (K^+ + Cu(CN)_2^-)$$

The cuprocyanide ion is very slightly ionized as shown by the fact that there are not enough cupric ions (Cu^{++}) or cuprous ions (Cu^+) present in its solution to form a precipitate of the sulfide, when hydrogen sulfide is added, or to give a blue color ($Cu(NH_3)_4^{++}$) when ammonium hydroxide is added. Potassium cuprocyanide is analogous to potassium ferrocyanide ($K_4Fe(CN)_6$) and similar compounds.

8. Tests for Copper

The formation of a dark blue solution, containing the complex cupric ammonia ion $Cu(NH_3)_4^{++}$, when a solution of a cupric salt is treated with ammonium hydroxide, is often used as a qualitative test for copper. Another test uses potassium ferrocyanide, which gives a rose-colored precipitate of cupric ferrocyanide, $Cu_2Fe(CN)_6$. A borax bead (page 541) containing copper has a clear blue color if the bead is made in the oxidizing flame, and an opaque red if made in the reducing flame. The red color, in the

second case, is produced by the reduction of the copper to the free metal.

The procedures used in separating copper from other metals have already been described (page 676). Quantitative determinations of copper are usually made by electrolytic methods. The sample is first dissolved in nitric acid, and the copper is then deposited electrolytically upon platinum cathodes, which are weighed before and after the deposition of the metal.

SILVER

9. History and Occurrence

Since silver occurs as the native metal, it has been known since very early times. Because of its bright luster and its slowness to tarnish, it was highly prized by the ancients and was considered by them, as it is today, a precious metal. Until about 1500 B.C. it was more expensive than gold. The Latin name *argentum* means "white." The alchemists associated the metal with the moon, and even now the name "lunar caustic" for silver nitrate is a remnant of this association.

Native silver is seldom pure; it is alloyed with gold, copper, or mercury. It occurs sometimes as large masses or nuggets, but more often it is found as flakes embedded in a rocky matrix. Small deposits of *cerargyrite* or horn silver, AgCl, occur, but the principal compounds in which silver is found are sulfides. The most important of these is *argentite* or *silver glance*, Ag_2S, but others, which contain arsenic or antimony, as well as silver, are also of considerable value. A large amount of the silver which is produced comes from the refining of copper, lead, and nickel, since silver sulfide is often associated, in small amounts, with the sulfides of these metals. Mexico is the largest producer of silver, producing about twice as much as the United States, which ranks second. South America and Canada also produce considerable quantities. Together the two Americas produce more than 85 per cent of the world's supply, which amounts to a little less than 18,000,000 pounds annually. In the United States the principal silver-producing regions are located in Utah, Idaho, Arizona, and Montana.

10. Metallurgy

Several methods are used to recover silver from its ores. The general principles involved in the processes are described below.

(1) *Parke's Process.* This process is widely used to recover the silver that occurs in lead and copper ores, and therefore serves also as a means of purifying the lead and copper. When silver ores are treated by this process, they are mixed with lead ores before they are smelted. The product of the smelter is an alloy of lead and silver. The Parke's process deals directly with this alloy or with impure lead obtained in the smelting of lead ores. The alloy is melted in large kettles, and about one per cent of its weight of zinc is added and stirred with it. The zinc is added as a solvent for the silver, which is much more soluble in zinc than it is in lead. Zinc also dissolves gold and copper readily. Since zinc is lighter than lead, and since the two metals do not mix, the zinc rises to the top and brings with it most of the silver, gold, and copper which were originally present in the lead. As the mass cools, this layer forms a crust upon the surface of the molten lead. It is removed by large skimmers, and is heated in a retort. The zinc distills off and is used again. The residue remaining in the retort contains silver, gold, and copper. The silver is purified by electrolysis or by the process of cupellation (see below).

(2) In the process used for *anode mud* (page 673) the more active metals are dissolved in dilute sulfuric acid. The residue of insoluble metals is first dried and later is heated with a mixture of some oxidizing agent, such as sodium or potassium nitrate, sodium carbonate, and sand. This treatment converts the base metals, first into oxides and then into slag (silicates), which can be removed readily from the silver and other precious metals.

(3) *Leaching Processes.* Ores containing silver sulfide are sometimes roasted to produce silver sulfate, and the product is leached with water,

in which silver sulfate is soluble The silver is precipitated and recovered from this solution by adding copper Cupric sulfate is a valuable by-product of this process (page 675)

One of the most important methods of recovering silver from its ores depends upon the solubility of the metal and many of its compounds in solutions of the alkali cyanides (NaCN or KCN). Complex cyanides, such as $NaAg(CN)_2$, are produced This method of getting silver into solution is applicable to ores containing silver chloride or small scattered particles of metallic silver, if the ores are finely pulverized in a stamp mill before they are treated with a solution of the cyanide Silver sulfide and large grains of the chloride and of the free metal dissolve very slowly To hasten solution sulfide ores are sometimes roasted with sodium chloride to form silver chloride, which is then dissolved in the cyanide solution Silver is recovered from the cyanide solutions by adding powdered zinc or aluminum to displace the silver.

(4) *Amalgamation* Ores containing metallic silver or silver chloride may be treated with mercury to form an amalgam, which is separated from the earthy material of the ore and distilled in a retort. Silver remains in the retort, while the mercury is distilled, condensed, and used again. The metallic silver of the ore alloys (amalgamates) with the mercury directly, while the silver chloride is first converted by the mercury into metallic silver and mercurous chloride

11. Refining

Whatever process is used to recover silver from its ores, the metal must be refined Only two methods of refining will be discussed here

(1) *Electrolytic Process* This process is similar to the electrolytic refining of copper Pure silver is used as the cathode and impure silver as the anode, with a solution of silver nitrate and nitric acid serving as the electrolyte. Silver dissolves at the anode and is deposited as loose crystals on the cathode

(2) *Cupellation* An alloy of silver with lead is heated in a shallow hearth furnace The hearth is made of porous material, such as cement A current of air blows over the hearth This causes lead and other impurities to be oxidized, and the oxides are removed by vaporization, by sweeping, or by absorption in the lining of the furnace The silver, still containing gold, copper, and small amounts of other metals, is cast into ingots of *doré bullion* Gold is separated from silver by electrolysis, or by treating the bullion with hot concentrated sulfuric acid, which changes the metals, with the exception of gold, into sulfates, most of which are soluble The gold is recovered from the insoluble residue or "mud," and the silver is displaced from the solution by copper

$$(2\,Ag^+ + SO_4^{=}) + Cu \longrightarrow (Cu^{++} + SO_4^{=}) + 2\,Ag\downarrow$$

12. Properties of Silver

Silver is a heavy, white metal. It is intermediate between gold and copper in hardness It is an excellent conductor of electricity and heat and is one of the most malleable and ductile of the metals It alloys readily with almost all of the heavy metals, and although some pure silver may be used as a jewelry-metal, alloys of silver are most often used for this purpose as well as for coins, tableware, and similar articles These alloys are harder and therefore more durable than pure silver

Chemically, silver is classed as one of the least active metals It lies below hydrogen and well toward the bottom of the electrochemical series It is attacked more readily by sulfur than by any other element Sulfur itself, and many sulfur-compounds, produce a black coating of silver sulfide upon the surface of any article made of silver This accounts for the tarnishing of silver when it is exposed to air containing even traces of such compounds "*Oxidized*" silver is actually "sulfidized", it is silver which has been treated with a solution of sodium sulfide, or with another soluble sulfide, producing a film of black silver sulfide *Stainless* silver is a non-tarnishing alloy of silver, copper, and antimony Silver is attacked by the halogens, but the action is slow and usually affects only the surface, because the silver halide that is formed protects the metal from further action Silver does not combine directly with oxygen, even at ele-



Courtesy of du Pont Company

Figure 306 Silver Salt to be Used in Making Airplane Motors
Silverplated bearings withstand the high loads and speeds demanded of modern planes.

vated temperatures, and it does not combine with carbon, hydrogen, or nitrogen. It dissolves in the oxidizing acids (HNO_3 and H_2SO_4) to form salts ($AgNO_3$ and Ag_2SO_4) The solubility of the metal in solutions of the alkali cyanides has already been mentioned (page 489)

$$8\ (Na^+ + CN^-) + O_2 + 2\ H_2O + 4\ Ag \longrightarrow 4\ (Na^+ + OH^-) + 4\ (Na^+ + Ag(CN)_2^-)$$

It does not dissolve in dilute acids or in solutions of alkalies Metallic silver has a number of uses Because of its slowness to tarnish and pleasing appearance, it is used to electroplate cheaper metals in the manufacture of tableware and many ornaments Almost all mirrors are made by depositing silver upon glass Its use to make coins, jewelry, silver nitrate, and the silver halides has been mentioned previously.

13. Mirrors

When a solution of silver nitrate containing a limited quantity of ammonium hydroxide is treated with formaldehyde, glucose, or certain other organic compounds, the silver is reduced to the free metal, which is deposited on the walls of the containing vessel The ordinary silver mirror is made in this manner by causing the silver to deposit on the glass Some mirrors are made by using thin coats of aluminum foil, which is an excellent reflector. A coating of lead sulfide is also used, this substance forms a mirror that reflects without glare. At one time, mirrors were made by coating glass with tin amalgam, an alloy of tin and mercury

14. Silver Oxide, Ag_2O

Silver hydroxide is a hypothetical substance Whenever a soluble hydroxide is added to a solution containing a silver salt, the hydroxide of silver, which we might expect to form, decomposes spontaneously to form the oxide, Ag_2O Despite this behavior, silver hydroxide must exist to a slight extent in such mixtures; pure silver oxide reacts

sufficiently with water to produce a solution that changes the color of red litmus to a pronounced blue, an indication that silver hydroxide is presented in the solution. The fact that the soluble silver salts of the strong acids are not hydrolyzed appreciably shows that silver hydroxide, to the extent that it exists in solution, is a highly ionized, strong base. This is one of the few points of similarity between silver and the alkali metals of group one.

Like the oxides of many of the heavy metals, silver oxide is not very stable. When it is heated, even at 200°–250°, the decomposition is rapid. Silver oxide in combination with certain substances of a protein nature is used as a common antiseptic. The silver compounds in these mixtures are colloidally dispersed. Of these antiseptics "argyrol" is probably the best known. Silver peroxide is a black compound, produced by the action of ozone upon silver.

15. Compounds of Silver and the Halogens

Of the four halides of silver, only silver fluoride, AgF, is readily soluble. The chloride, bromide, and iodide dissolve very slightly, and the solubility decreases with the increasing atomic weight of the halogen, thus, silver iodide is the least soluble of the four salts. The fluoride is prepared by treating the oxide of silver with hydrofluoric acid. The other silver halides can be prepared in a similar manner and also by simple precipitation reactions, in which the halogen acid or a soluble chloride, bromide, or iodide (NaCl, NaBr, and NaI) is added to a solution of a silver salt.

$$(2\,Ag^+ + SO_4^{=}) + 2\,(Na^+ + Cl^-) \longrightarrow (2\,Na^+ + SO_4^{=}) + 2\,AgCl \downarrow$$

$$(Ag^+ + NO_3^-) + (Na^+ + I^-) \longrightarrow (Na^+ + NO_3^-) + AgI \downarrow$$

$$(Ag^+ + NO_3^-) + (Na^+ + Br^-) \longrightarrow (Na^+ + NO_3^-) + AgBr \downarrow$$

These three silver halides form curdy precipitates. Freshly prepared silver chloride is white, silver bromide is pale yellow; and silver iodide has a brighter yellow color. All three salts are sensitive to light and are used in photography (page 681).

Silver chloride and silver iodide combine with pure gaseous ammonia to form compounds analogous to hydrates: $2\,AgCl \cdot 3NH_3$, $AgCl \cdot 3NH_3$, and $2\,AgI \cdot NH_3$. Silver chloride dissolves in an excess of ammonium hydroxide, forming the complex ion $Ag(NH_3)_2^+$. It also dissolves slightly in concentrated hydrochloric acid, forming the complex acid, $H_2^+AgCl_3^{=}$. In a solution of potassium or sodium cyanide it forms the complex cyanide, $KAg(CN)_2$ or $NaAg(CN)_2$ (page 679). In a solution of sodium thiosulfate it is converted into the complex ion, $Ag(S_2O_3)_2^{=}$.

$$AgCl + 2\,(2\,Na^+ + S_2O_3^{=}) \longrightarrow (3\,Na^+ + Ag(S_2O_3)_2^{-3}) + (Na^+ + Cl^-).$$

The solubility of the silver halides in a solution of sodium thiosulfate is the basis of the fixing process for plates, films, and prints in photography (page 682).

The tendency of silver salts to dissolve in sodium thiosulfate, hydrochloric acid, ammonium hydroxide, or potassium cyanide is explained by the very slight ionization of the complex ions produced in the different solutions. Through the formation of these complexes the concentration of the silver ion is lowered until the solubility product of the silver halide is not exceeded. As long as this condition exists the silver halide, of course, continues to dissolve. Whether or not all of it dissolves depends upon the quantity of cyanide, thiosulfate, chloride, or ammonia which is added.

16. Silver Nitrate

Silver nitrate, sometimes called "lunar caustic," is the most widely used silver compound. It is prepared by dissolving silver in nitric acid.

$$3\,Ag + 4\,(H^+ + NO_3^-) \longrightarrow 3\,(Ag^+ + NO_3^-) + 2\,H_2O + NO.$$

The solid salt is used, in the form of sticks, to cauterize wounds. Its use for this purpose depends upon the strong oxidizing action of silver nitrate and upon the precipitation of protein compounds by silver ion. The pure salt is not affected by light but

when placed upon the skin, black metallic silver is deposited by the action of reducing agents. Similar deposits of silver are produced when a solution of the salt is placed upon cloth. For this reason a solution of silver nitrate is used either alone or as an ingredient in marking inks.

17 Tests for Silver

The separation of silver from the other metals is easily accomplished, since silver chloride is one of three slightly soluble chlorides ($AgCl$, $HgCl$, and $PbCl_2$). If hydrochloric acid or a soluble chloride is added to a solution containing the ions of the common metals, only these three chlorides, and possibly antimony and bismuth oxychlorides, precipitate. The oxychlorides of antimony and bismuth may be prevented from precipitating by the addition of hydrochloric acid (page 525). From the residue consisting of the chlorides of silver, mercury (-ous), and lead, the lead chloride is first removed by washing the residue with hot water, the silver chloride is then separated from mercurous chloride by treating the residue with a solution of ammonium hydroxide, in which the silver salt is soluble. After filtration, the filtrate is acidified with nitric acid and silver chloride reprecipitates. Other methods are sometimes used to detect silver. These depend upon the colors of the precipitates that silver forms with different anions. Thus, silver phosphate, Ag_3PO_4, is yellow, silver chromate, Ag_2CrO_4 is brick-red, and silver iodide, AgI, is yellow.

18. Photography

The most familiar photochemical reaction is that which is employed in photography, this reaction involves the decomposition of the silver halides when they are exposed to the light. This effect of light was discovered by Scheele in the latter part of the eighteenth century. He found that silver chloride becomes dark and loses weight in the sunlight. He also found that the loss in weight is due to the loss of chlorine. The darkening is due, therefore, to the liberation of metallic silver. In 1839, Daguerre discovered a method of producing pictures by means of a similar reaction. He exposed, in a camera, a plate which had been coated with silver iodide, thus producing an invisible or latent image of the object before the camera at the time of the exposure. He developed the image by exposing the plate to mercury vapor. This was the method of producing the first of the so-called *daguerreotypes*.

Modern photography also depends essentially upon the effect which light produces when it falls upon a silver halide, very often silver bromide. The reaction

$$2\,AgBr \rightleftharpoons 2\,Ag + Br_2$$

is reversible. Sunlight aids the reaction toward the right, but in the darkness and in the presence of the free halogen the reaction is reversed. The photographic plate or film consists of a glass plate, or a film made of cellulose nitrate or acetate. One side is covered with a light-sensitive coating of gelatin in which there is a colloidal suspension of the silver halide. The *speed* of the plate depends upon the size of the particles of the silver salts, the smaller the particles, the more slowly light affects them. The size, ordinarily, is of the order of 2 to 3 μ (1 μ = 0.001 mm.). In the camera a lens focuses, upon the plate, the light which is reflected from the object to be photographed. When the shutter of the camera is opened, this light strikes various portions of the gelatin film with different intensities. The light from dark objects, which reflect feebly, is less intense than that reflected from white or brighter parts of the subject before the camera. Since the effect of the light upon the silver halide varies with the intensity of the light, an invisible image is produced upon the plate or film.

The decomposition of the silver halide is not completed by the brief exposure, but the portions affected by the light are more easily reduced when the entire plate is treated with a reducing agent. This treat-



Figure 307 Bars of Silver to be Used in the Production of Photographic Film and Paper

ment is called *developing* and the reducing agent is the developer For this purpose a solution of pyrogallol, hydroquinone, or some other good reducing agent of a similar character is used in the presence of sodium carbonate The developer may also contain a preservative, such as sodium sulfite and a retarder, usually potassium bromide In this developing solution the silver halide is reduced to metallic silver, those portions of the plate which have been effected by the most intense light being more completely reduced and consequently showing darker deposits of metallic silver The portions of the plate which have not been exposed to light are not affected by the developer unless the plate is kept in the solution for a longer period of time than is necessary to bring out the picture This treatment is carried out in the dark Before it can be exposed to the light, the developed plate or film must be treated in a fixing bath, which is a solution of sodium thiosulfate (page 387) This solution dissolves all of the silver halide which has not been reduced

$$AgBr + 2\ (2\ Na^+ + S_2O_3^=) \longrightarrow [3\ Na^+ + Ag(S_2O_3)_2^{\equiv}] + (Na^+ + Br^-)$$

The plate is then washed and dried It is now the *negative* In it the directions are reversed to those in the subject, the dark portions of the subject are represented by the light portions of the negative, where no silver has been deposited The negative is used to make the *prints* or positives A sheet of paper which is covered with a gelatin suspension of silver halide (bromide or chloride, usually) is placed behind the negative, which is exposed to light, usually an artificial

light. The effect is the same as in the making of the negative. The portions of the plate or film which are free of silver permit the full intensity of the light to act upon the silver halide of the paper. Those portions upon which silver is deposited permit less light to act upon the paper, the intensity depending upon the thickness of the silver deposit. After exposure, the print is developed and fixed in the same manner as the negative. Most printing papers are coated with a suspension of silver bromide or a mixture of the bromide and chloride. If the silver chloride alone is used, no developer is needed, since the image, instead of being latent, is immediately visible without the use of a developer. Such papers are used in making *proofs*. After exposure, the excess of unaffected silver chloride is removed by the fixing bath and the paper is washed in a solution of a gold or platinum salt. Since it is higher in the electrochemical series, the silver replaces either gold or platinum from the solutions of their salts, and these metals are deposited on the paper in its place. If gold is used, the proof is reddish brown in color, and if a platinum bath is used, it has a lustrous, gray, metallic color.

The sensitivity of a silver halide to light may be remarkably increased by the use of sensitizers, which are usually dyes. These are effective because they absorb wave lengths of radiations which have little effect upon the silver halides, when the halides are used without sensitizers. The halides do not absorb these radiations, which are in general those of the longer wave lengths — red and infrared — and consequently are not affected by them. If the sensitizer absorbs these rays, it appears that the energy thus acquired is at least partially effective in starting the decomposition of the silver salt. The sensitivity also depends upon the gelatin and upon the impurities which it may contain. By the use of sensitizers better pictures can be made in mist and fog, which are more readily penetrated by infrared radiation than by ordinary light.

GOLD

Gold was at least one of the first metals, and probably the first, used by man. Its occurrence in the native state permitted primitive peoples to obtain it in moderate quantities before there was any knowledge of metallurgical processes. Its rarity, pleasing appearance, softness, and durability made gold highly desirable for jewelry, ornaments, and even for the decoration of buildings. Throughout human history, gold has played an important part as a standard of value and a medium of trade.

19 Occurrence

Gold is found in nature almost always in the free state. It sometimes occurs as nuggets, but it is more frequently found as small flakes scattered in veins of quartz or in alluvial sands. Nuggets weighing as much as 160 pounds have been found. Native gold usually contains some silver, platinum, and related metals. It is present in small quantities in the sulfide-ores of metals, such as copper and lead. The tellurides of gold and silver occur as mixed crystals in the mineral called *sylvanite*, a telluride of silver and gold. The chief gold-producing regions of the world are Africa, which supplies more than half of the world's production, the United States (about 10 per cent), Canada (10 per cent), Europe and Asia (about 6 per cent each), Mexico, Australia, and Central America. Sea water contains traces of gold. The world's production, before 1939, was about 35,000,000 Troy ounces per year.

20 Mining and Metallurgy

In the "gold-rush" days of California, gold was obtained by *panning*. This method was used to recover the gold found in alluvial sands. The material was placed in shallow pans and washed with water, the sand was washed away over the edge, and the flakes of gold collected on the bottom of the pan. Placer mining made use of the same principle on a larger scale. The deposits were

placed in long troughs, and the sand was carried away by a stream of water The gold particles settled to the bottom of the troughs and were caught and held there by small cleats These methods later gave way to "hydraulic" mining, in which powerful streams of water are directed against the sand, which is washed into sluices in which the gold is collected by settling, and the lighter material is washed away

The gold that occurs in quartz veins is recovered by one of three processes These processes may be used, also, on alluvial deposits First of all, the quartz ore must be pulverized in a stamp mill

(1) *Amalgamation.* The use of mercury in the recovery of gold has been practiced for almost 2500 years Gold dissolves in mercury, forming an amalgam, which is easily separated from quartz, soil, and other worthless materials The pulverized ores are made to flow in streams of water over copper plates, whose surfaces are amalgamated The gold dissolves in the mercury and the amalgam is scraped off the plates In sluice or *placer* mining mercury is sometimes placed between the cleats in the bottom of the trough to form the amalgam To separate the gold from the mercury, the mixture is placed in a retort, and the mercury is distilled

(2) *The Cyanide Process* The process has made possible the recovery of gold from low-grade ores, from material that has already been worked over by panning or by sluice or placer mining, and from the discarded materials of the amalgamation process The gold ore is treated with a dilute solution of sodium or potassium cyanide in the presence of air Gold is converted into a soluble complex cyanide by the following reaction

$$4\,Au + 8\,(Na^+ + CN^-) + O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,(Na^+ + Au(CN)_2^-) + 4\,(Na^+ + OH^-)$$

This reaction is slow, and each batch of ore must remain in contact with the cyanide solution for several days In working rich ores, the larger particles of gold are first removed by the amalgamation process, and the remainder is recovered by means of a cyanide solution This gold is finally recovered from this solution by adding zinc to precipitate it or by means of electrolysis

(3) *The Chlorine Process* This process depends upon the action of chlorine upon gold. The chlorine is purchased in steel cylinders or is produced on the spot by allowing sulfuric acid to react with bleaching powder Auric chloride, $AuCl_3$, is produced by the direct combination of the elements Gold is recovered by the electrolysis of a solution of this compound

Refining The gold produced by any of these methods must be refined This is usually done by the electrolysis of gold cyanide solutions. The older method used sulfuric acid to dissolve silver and other metals Crude or impure gold, usually consisting of alloys of gold, silver, and copper, is sometimes refined by first melting it and then treating it with chlorine The chlorides of silver and copper form first, and as they form they are skimmed off the surface as solids Water is then added to the gold that remains, and the continued action of chlorine converts the metal into auric chloride, from which gold is recovered by electrolysis Gold is also refined by cupellation (page 678), in which other metals (but not silver) are oxidized and removed as oxides, which are absorbed by the bone-ash hearths of the cupellation furnace

21 Physical Properties of Gold

Gold is the most malleable and ductile of all the metals Gold foil only 0 00001 mm in thickness can be made by rolling the metal. Pure gold is yellow The yellow gold used in coinage and in jewelry is alloyed with copper This alloy has a redder color than pure gold, it is also harder Gold alloys with a green tint are produced by adding silver or cadmium. White gold contains silver, or, sometimes, palladium or nickel The purity, or fineness, of gold is expressed in carats, which indicate the number of parts of gold in 24 parts of the metal Thus, a 14-carat (yellow) gold ring contains 41⅔ per cent of copper (10/24), and an 18-carat ring contains 25 per cent of copper The gold used in United States gold-coins is 21 6 carats; this is 90 per cent gold Gold-plated jewelry and ornaments are made by electroplating gold on copper from a solution of sodium or potassium aurocyanide ($NaAu(CN)_2$). Alloys containing more than 18-carat gold are too soft for most uses Gold is easily pre-

pared in the colloidal state by reducing gold salts in solution or by the Bredig arc method (page 548) When a dilute solution of a gold salt is treated with a solution of stannous chloride and stannic acid, the gold is reduced to the free metal by the stannous chloride When the mixture is heated, a colloidal state of the stannic acid is produced and adsorbs the fine particles of gold This gives a deep purple precipitate called *purple of Cassius*

22. Chemical Properties and Compounds of Gold

Chemically, gold is an inactive metal It is not attacked by oxygen or by common acids, such as HCl, HNO_3, or H_2SO_4 It combines with chlorine to form auric chloride, $AuCl_3$, at temperatures above 150° It also combines slowly with bromine and with iodine Fluorine scarcely attacks it at ordinary temperatures, but the reaction is somewhat more pronounced at higher temperatures It dissolves in aqua regia and in chlorine water to form auric chloride When heated with alkalies, such as KOH, the gold is attacked and is converted into soluble alkali *aurates* ($KAuO_2$) Gold's common valence is positive 3 It also displays a valence of positive 1, but the *aurous* compounds tend to change spontaneously in solution into *auric* compounds and metallic gold

$$6\,(Au^+ + Cl^-) + 3\,HOH \longrightarrow Au_2O_3 + 6\,(H^+ + Cl^-) + 4\,Au$$

When heated, the auric compounds decompose to give either metallic gold or the corresponding aurous compounds

$$AuCl_3 \longrightarrow Cl_2 \uparrow + AuCl$$

Auric hydroxide is amphoteric, acting slightly more like an acid than a base When heated slightly it gives the oxide, Au_2O_3 It dissolves in acids to form salts, such as auric chloride, $AuCl_3$ With bases it acts as auric acid, $HAuO_2(H_3AuO_3 - H_2O)$, and forms aurates, such as $KAuO_2$ The sulfides, Au_2S and Au_2S_3, resemble the sulfides of arsenic, antimony, and tin in that they dissolve in ammonium polysulfide (page 523) to form thio-salts, ammonium thioaurite, NH_4AuS, and ammonium thioaurate, $(NH_4)_3AuS_3$ or NH_4AuS_2

Gold forms many complex compounds Both aurous chloride and auric chloride dissolve in an excess of hydrochloric acid, aurous chloride forms chloroaurous acid, $HAuCl_2$, and auric chloride forms chloroauric acid, $HAuCl_4$ The sodium salt of the latter is used in photography to tone prints The cyanide complexes, $KAu(CN)_2$ and $KAu(CN)_4$, have already been mentioned (page 684) They are used in electroplating cheaper metals with gold Unlike the salts of silver, gold (auric) salts are highly hydrolyzed in solution This behavior is in keeping with the amphoteric nature of Au_2O_3 and $Au(OH)_3$

In addition to the compounds in which gold is univalent or trivalent, the element also forms a number of very unstable compounds in which it is divalent These correspond to the unstable oxide, AuO

SUMMARY

The differences between copper, silver, and gold and the metals of the alkali family may be summarized as follows

(1) Copper, silver, and gold are not readily oxidized They are found at the bottom of the electrochemical series, while the alkali metals are at the top

(2) The alkali metals have a valence of positive 1 in all of their compounds The more stable and familiar forms in which copper and gold appear in their compounds, however, are divalent and trivalent, respectively

(3) The oxides of the alkali metals are decidedly more basic in nature than those of the metals of the B division

(4) Copper, silver, and gold display a pronounced tendency to form stable complex ions

These differences are explained by the two types of atomic structure possessed by the alkali metals on the one hand and by copper, silver, and gold on the other In each case a single valence

electron lies in the outermost shell, but in the atoms of the alkali metals this electron lies above a very stable group of eight electrons, from which additional electrons can be removed only with great difficulty. For these atoms, therefore, the removal of one electron to form univalent ions is about the only possible condition that can result from chemical reactions. The single valence electron of a copper, silver, or gold atom overlies a group of eighteen electrons, some of which may be removed in ordinary kinds of chemical change, giving the element a valence greater than one. The formation of complex ions by these elements depends upon their ability to share two or four pairs of electrons with other atoms. These electrons belong in the outermost shells of the copper, gold, and silver atoms and constitute a group of four or (usually) eight electrons above the group of eighteen in the shell immediately beneath them. The sharing of electrons by gold is illustrated by the following formula for chloroauric acid.

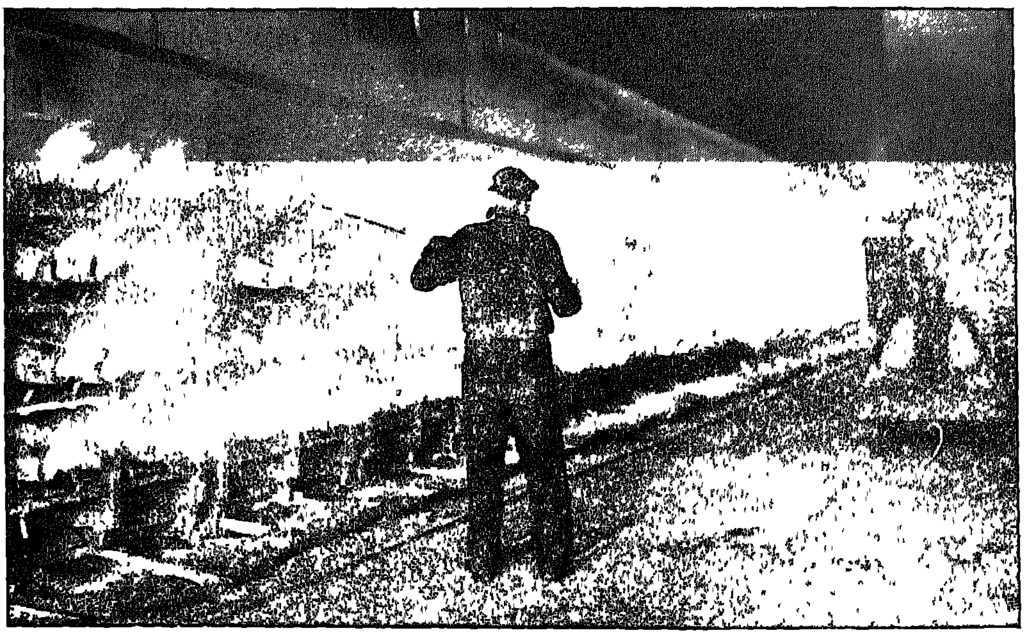
```
          ··
         ·Cl
          ·     ·
H   Cl · Au   Cl ·
         Cl
```

ZINC

Zinc has been known as a pure metal and as a constituent of brass for a very long time. Articles made of zinc long before the beginning of the Christian era have been discovered. It was certainly one of the first metals to be produced from its ores by simple metallurgical processes. In early times, however, not pure zinc but an alloy of copper and zinc (brass) was produced by smelting ores containing both metals. Zinc was not recognized as a distinct substance until some time in the seventeenth century.

23. Occurrences and Metallurgy

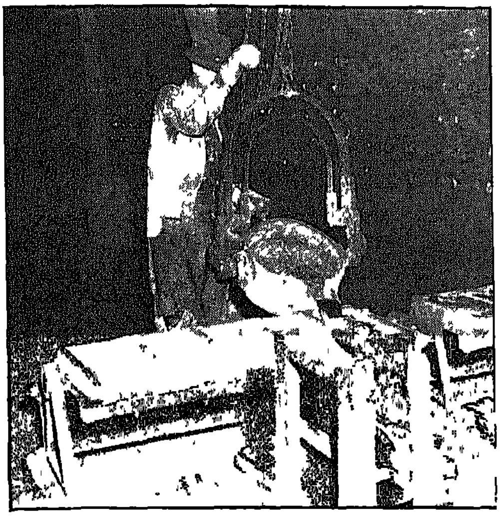
The occurrence of zinc is limited to deposits in scattered localities on the earth's surface. The most important ores are *sphalerite*, ZnS, *smithsonite*, $ZnCO_3$, *willemite*, Zn_2SiO_4, *franklinite*, $ZnFe_2O_4$ with iron and manganese replacing some of the zinc; *zincite*, ZnO, and *calamine*, $Zn_2H_2SiO_5$. In the United States the chief zinc-producing



Courtesy of United States Steel Corporation

Figure 308. Zinc Furnace

Zinc ore is reduced in the retorts and the vapor is condensed to liquid zinc in the condensers, the ends of which are seen projecting from the furnace. The gas that burns at the ends of the condensers is carbon monoxide.



Courtesy of Eagle-Picher Sales Company

Figure 309. Pouring Zinc Spelter from Ladle

localities are in Oklahoma, Missouri, Kansas, and New Jersey The world's production is about 2,000,000 metric tons each year, the United States produces about 700,000 tons

The older metallurgical treatment of zinc ores consists of roasting the sulfide or igniting the carbonate to form the oxide and then reducing the oxide by means of carbon The ore is first crushed and then concentrated by flotation (page 556) After roasting or ignition, the concentrated material is heated with coal in earthenware retorts, which are about five feet long The retorts are placed in a slightly sloping position in gas-fired furnaces. Condensers are placed over the mouths of the retorts As rapidly as the zinc is produced by reduction, it distills and is condensed in these receivers. Zinc is also produced in a vertical type of retort The temperature of the retort is about 1200° If the temperature of the condenser is above 419 4° (the melting point of zinc), the metal is collected in the liquid state and can be drawn off and allowed to solidify in molds. Zinc dust, containing five per cent or more of zinc oxide, first collects in the receivers, when the temperature is low The zinc that comes from the molds is called *spelter*. It contains, in addition to zinc, small amounts of iron, cadmium, lead, arsenic, and carbon Some of these impurities can be separated by redistilling the spelter in a vacuum or in an atmosphere of hydrogen to prevent oxidation

More modern metallurgical practice involves, first, the leaching of the roasted ore with a solution of sulfuric acid This gives a solution of zinc sulfate from which the zinc is recovered by electrolysis The less active metals, such as copper, silver, cadmium, and lead are precipitated by the addition of metallic zinc before the solution is electrolyzed Very nearly pure zinc can be produced by the electrolytic method.

24. Physical Properties

Freshly polished zinc has a white metallic luster, but because of tarnishing its more familiar appearance is blue-gray At ordinary temperatures, it is hard, crystalline, and brittle If heated to 100°–150°, it becomes malleable enough to be rolled into thin sheets and can be drawn into wire Above 200° it loses this property and becomes brittle again This behavior indicates the existence of allotropic forms of the metal Granulated or *mossy* zinc is made by pouring melted zinc slowly into water

25 Chemical Properties

When freshly polished zinc is exposed to moist air, the surface is soon coated with a basic carbonate, $Zn(OH)_2 \cdot ZnCO_3$ When heated above 600°, zinc burns in air with a bluish-white flame to form ZnO It also burns when the dust or small particles of the metal are heated with sulfur It does not displace hydrogen from cold water, or even from boiling water, but it does displace this element from steam if strongly heated Impure zinc dissolves readily in dilute acids When treated with nitric acid, it liberates the lower oxides of nitrogen (NO and N_2O) and may also form ammonia (page 484) From dilute hydrochloric and sulfuric acids it liberates hydrogen Pure zinc reacts very slowly with these acids because of the

tendency of the hydrogen which is liberated to collect on the surface, forming a protective layer. Ordinary, commercial zinc dissolves readily in dilute acids, because it contains, as impurities, iron, copper, and other metals. Small particles of these metals on the surface of zinc form couples (page 637), and hydrogen is discharged on them rather than on zinc.

Zinc dissolves, also, in solutions of strong bases, liberating hydrogen and forming *zincates*. This behavior indicates that zinc has non-metallic as well as metallic properties. The reaction with NaOH is as follows:

$$Zn + 2\,(Na^+ + OH^-) \longrightarrow (2\,Na^+ + ZnO_2^{=}) + H_2, \text{ or}$$

$$Zn + (Na^+ + OH^-) + H_2O \longrightarrow (Na^+ + HZnO_2^-) + H_2$$

The product of the first of these reactions is sodium zincate, and the acid salt is formed in the second case. Except in the presence of an excess of NaOH, the acid salt is more likely to form because of the tendency of the normal zincate to hydrolyze.

$$(2\,Na^+ + ZnO_2^{=}) + H_2O \longrightarrow (Na^+ + HZnO_2^-) + (Na^+ + OH^-)$$

26. Uses of Zinc

We are most familiar with zinc as the protecting covering on *galvanized* iron. The surface of the iron is coated with zinc by electroplating, by dipping the iron sheet into melted zinc, or by covering the surface of the iron with a spray of melted zinc. The electroplating process is growing in importance. *Sherardized* iron is produced by covering the iron with a mixture of zinc dust and zinc oxide and heating it in a revolving drum. Although it is a moderately active metal, zinc resists corrosion, because a thin but firmly attached layer of basic zinc carbonate is formed on the surface of zinc exposed to the air, and the coating protects the metal from the further action of oxygen. The protective action of the zinc coating on galvanized iron is explained, in part, by the exclusion of air from the surface of the iron. When a scratch is made through the zinc, or the layer of zinc becomes broken in any way, the zinc further protects the iron by acting as the more active metal of the couple. The zinc rusts while the iron remains unaffected for a time.

Zinc is also used in manufacturing many alloys: brass, Babbitt metal (page 524), German silver, and others. It is also used in batteries and dry cells (page 636), in separating silver and gold from lead (page 677); and in weather-stripping, gutters, and cornices. It has many uses in the laboratory as a reducing agent.

27. Zinc Oxide, ZnO and Zinc Hydroxide, $Zn(OH)_2$

Zinc oxide is a white powder at ordinary temperatures. It turns yellow when heated, but becomes white again as it cools. It is made by burning metallic zinc, by heating the basic carbonate, $Zn(OH)_2 \cdot ZnCO_3$, or by roasting the sulfide-ores of zinc. It is used as a paint pigment called *zinc white*. Since zinc sulfide is also white, paints containing zinc oxide (instead of white lead) do not



Courtesy of Eagle-Picher Sales Company

Figure 310 The Open Door of a Zinc Oxide Furnace

darken when they are exposed to an atmosphere containing hydrogen sulfide. One of the important uses of zinc oxide is in the manufacture of automobile tires (page 577) and other rubber goods. It is also used in manufacturing glass and enamels, and in preparing medicinal ointments.

Zinc hydroxide may be precipitated by adding a soluble hydroxide to the solution of a zinc salt. The precipitate dissolves in an excess of sodium hydroxide or potassium hydroxide, forming a solution of sodium or potassium zincate, Na_2ZnO_2 or K_2ZnO_2.

$$H_2ZnO_2 + 2\ (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (2\ Na^+ + ZnO_2^{=}) + 2\ H_2O$$

It dissolves in acids to form zinc salts.

$$Zn(OH)_2 + 2\ (H^+ + Cl^-) \longrightarrow (Zn^{++} + 2\ Cl^-) + 2\ H_2O$$

Zinc hydroxide, therefore, is an amphoteric hydroxide.

We have already pointed out (page 548) that the precipitate produced when a soluble hydroxide is added to solutions containing the ions of any one of several of the metals is probably a hydrous oxide instead of a hydroxide. For example, the precipitate that is produced by adding sodium hydroxide to a solution containing Zn^{++} ions should be represented as $ZnO\ nH_2O$ rather than as $Zn(OH)_2$. Since the hydrous oxide is of variable water content, and since the reactions are more easily understood when the precipitate is represented by the formula of the hydroxide, the equations are usually written as we have shown them above. Frequently, however, the compound formed by adding hydroxyl ions to a solution containing Zn^{++} ions is assigned the formula $Zn(OH)_2(H_2O)_4$, which is really the formula of hydrated zinc hydroxide. As written, this formula shows zinc as having a co-ordination number of six. When this substance acts as a base with an acid the reaction may be written as

$$Zn\ (OH)_2\ (H_2O)_4 + 2\ (H^+ + Cl^-) \rightleftharpoons (Zn\ (H_2O)_6^{++} + 2\ Cl^-),$$

which indicates the presence of the hydrated zinc ion, $Zn(H_2O)_6^{++}$ in the resulting solution of zinc chloride. The reaction, as an acid, with sodium hydroxide may be written as

$$Zn\ (OH)_2\ (H_2O)_4 + 2\ (Na^+ + OH^-) \rightleftharpoons (2\ Na^+ + Zn\ (OH)_4^{=}) + 4\ H_2O$$

The salt $Na_2Zn(OH)_4$ may be regarded as the equivalent of $Na_2ZnO_2\ 2\ H_2O$.

Zinc hydroxide dissolves readily in ammonium hydroxide because of the formation of a very slightly ionized complex ion, $Zn(NH_3)_4^{++}$.

$$Zn(OH)_2 + 4\ NH_3 \longrightarrow Zn(NH_3)_4(OH)_2$$

28. Zinc Chloride ($ZnCl_2$)

Zinc salts are prepared by treating zinc or zinc oxide with the appropriate acid. To produce zinc chloride, for example, an excess of hydrochloric acid is used. The resulting solution is evaporated to dryness, and the residue is fused to remove the last traces of water. The excess of acid is used to prevent hydrolysis during evaporation. In the absence of the acid, zinc chloride hydrolyzes to produce the basic chloride, ZnOHCl, or the oxychloride, Zn_2OCl_2. Zinc chloride is used to preserve wood and to manufacture parchment paper. These uses depend upon the fact that an aqueous solution of zinc chloride acts upon cellulose to partially dissolve it and to form a gelatine-like mass. Its aqueous solution is also used to clean the surface of metals before soldering. This use depends upon the hydrolysis of zinc chloride to form hydrochloric acid, which dissolves the oxides coating the metals to be soldered.

29. Zinc Sulfate ($ZnSO_4$)

This salt is prepared by roasting ores containing zinc sulfide. Some zinc sulfate is produced by oxidation. This is dissolved by leaching the material with water and is recovered by crystallization. The heptahydrate, $ZnSO_4\ 7\ H_2O$, which crystallizes from solutions, is called *white vitriol*. It is used in medicine, as a mordant in dyeing, and in the manufacture of lithopone (page 669).

30. Tests for Zinc Ion

The separation of zinc from the other common metals depends upon the following behavior of its compounds:

(1) The sulfide is not precipitated by H_2S in a moderately acid solution It is precipitated, along with the sulfides of iron, cobalt, nickel, and manganese, and with the hydroxides of chromium and aluminum, by H_2S in an alkaline solution, or in a neutral solution by $(NH_4)_2S$

(2) The sulfides and hydroxides mentioned above are converted into chlorides and then into hydroxides The hydroxides of chromium, aluminum, and zinc are soluble in an excess of NaOH, because of their amphoteric character Chromium is removed by converting it into sodium chromate, and precipitating the chromate as $BaCrO_4$ Aluminum and zinc are separated by adding HNO_3, which forms $Al(NO_3)_3$ and $Zn(NO_3)_2$, and then adding a moderate excess of NH_4OH. The aluminum is precipitated as the hydroxide, $Al(OH)_3$, and the zinc passes into solution as the complex ion, $Zn(NH_3)_4^{++}$ From this solution zinc sulfide is precipitated by H_2S in the final step of the analysis Since ZnS is the only sulfide of the common metals which forms a white precipitate, the formation of such a precipitate in the final step of the analysis may be regarded as evidence of the presence of zinc ion in the solution.

CADMIUM

Cadmium occurs as the sulfide, CdS, in the mineral called *greenockite* This mineral is rare, however, and the cadmium which is produced comes entirely from zinc ores Almost all of the ores of zinc, and especially the sulfide and carbonate ores, contain some cadmium The ratio of zinc to cadmium in these ores is about 200 to 1 During the reduction of zinc oxide, metallic cadmium is also produced and distills over with the zinc Since cadmium is the more easily reduced, and also is the more volatile of the two metals, the first of the zinc to be condensed contains most of the cadmium If the first portion of the distilled zinc is redistilled, and if this process of fractional distillation is repeated a number of times, the cadmium can be recovered in a fairly pure form It can also be separated from zinc during the refining of the latter by electrolytic methods Cadmium does not pass into solution as readily as zinc and can be precipitated along with the less active metals that are also present as impurities in the zinc The largest portion of the commercial production of cadmium, amounting to about 2200 tons per year in the United States, is obtained in this manner

31. Properties and Uses

Cadmium greatly resembles zinc It is silver-white with a slight tinge of blue It is softer, more ductile, and more malleable than zinc It becomes brittle when heated The metal is used in electroplating iron and steel articles, such as wire, tools, and automobile parts, to protect them against rusting It appears to be better suited for this purpose than zinc and is used also to some extent in place of nickel It is used to plate articles that are later plated with silver It is also used in some antifriction metals, in certain solders, and in several alloys of low melting point (page 527) Alloyed with silver it seems to retard tarnishing Its alloy with gold has a greenish tinge

32 Chemical Properties and Compounds

Cadmium oxide is brown It is produced by the same methods as zinc oxide With water the oxide forms the hydroxide, $Cd(OH)_2$, which is more basic in nature than zinc hydroxide It does not act as an amphoteric hydroxide toward solutions of strong bases, although potassium cadmate, K_2CdO_2, is produced when the oxide is fused with potassium hydroxide The hydroxide dissolves in an excess of ammonium hydroxide to form $Cd(NH_3)_4(OH)_2$ Cadmium also forms a complex cyanide ion, $Cd(CN)_4^{=}$, and complex halide ions,

$$CdCl_4^{=} \text{ and } CdI_4^{=}$$

Although there are indications of the temporary existence of unstable cadmous compounds, such as CdCl, all the stable and familiar compounds of cadmium are those in

which the metal has a valence of positive 2. The chloride crystallizes from solutions as the hydrate $(2\ CdCl_2)\ 5\ H_2O$, and the sulfate as $(3\ CdSO_4)\ 8\ H_2O$. The sulfate and also metallic cadmium are used in manufacturing standard electrochemical cells for use in scientific work. The sulfide, CdS, is used as a yellow paint pigment. It is less soluble than zinc sulfide and is usually precipitated in analytical procedures with the copper group (page 460) in a moderately acid solution.

MERCURY

Mercury was known before the beginning of the Christian era It was an important substance in the practices of the alchemists It is sometimes called *quicksilver* Its principal ore is *cinnabar* HgS, but it also occurs in the native state and as amalgams of silver and gold The chief producing localities of the world are located in Italy, Spain, California, and Oregon The total annual production is about 4000 tons.

33. Metallurgy

The ores of mercury are of low quality and must be concentrated by flotation The concentrate is then roasted in the air. The sulfur of the ore is converted into sulfur dioxide and the mercury is set free

$$HgS + O_2 \longrightarrow SO_2 + Hg.$$

Mercuric oxide does not form, because it decomposes upon heating Since mercury is volatile, it distills as rapidly as it is produced, and the vapor is easily condensed The metal is purified, first by filtering it through chamois skin or soft leather, and then by washing it in a dilute solution of nitric acid or mercurous nitrate The mercury is made to flow in a fine stream through the solution of the acid This treatment oxidizes most of the metals present as impurities and changes them into soluble compounds Mercury is also refined by distillation under reduced pressure

34. Properties and Uses

Mercury is a silver-white, liquid metal with a freezing point of −38 9° and a boiling point of 357° It is sometimes called *quicksilver* — silver because it has the color of that metal, and quick because it moves, or "is alive." It is an excellent conductor of electricity With many metals it forms alloys called *amalgams* Its use in recovering gold by forming an amalgam with that metal has already been described (page 684) Sodium amalgam, which is much less active than sodium itself, is often used as a reducing agent The amalgams of silver, gold, and tin are used in making dental fillings Its liquid state, high density, and low vapor tension fit it for use in barometers, thermometers, and similar instruments Since mercury has a much higher boiling point than water, it may be used advantageously instead of water in the boilers of ordinary heat engines The great difference between the temperature of the mercury vapor and the condenser increases the efficiency with which heat is changed into mechanical energy The use of mercury for this purpose is restricted, of course, by its scarcity

Mercury vapor does not conduct the electric current when it is cold, but it does conduct when the vapor is heated by producing an arc in the tube containing the vapor The tube is filled with light rich in ultraviolet radiation If the tube is made of silica (quartz), the ultraviolet rays are transmitted through the walls and may be used in treating certain diseases and as illumination in photographic work Mercury vapor lamps are also used as a source of light in factories and in street signs A mercury vapor tube containing one iron electrode and one of mercury, acts as a current rectifier This device causes the current to be conducted in one direction only and consequently is used to change an alternating current (A C) into a direct current (D C)

35. Chemical Properties

Mercury lies toward the bottom of the

electrochemical series and is displaced from its compounds by most of the metals Corresponding to its position in the electrochemical series, mercury does not combine readily with oxygen, and does not displace hydrogen from acids Like copper, it dissolves in oxidizing acids, such as HNO_3, to form salts The element forms two series of compounds In one of these it has a valence of positive 1, and in the other a valence of positive 2 These are called *mercurous* and *mercuric* compounds, respectively Both series of compounds are fairly stable under ordinary conditions, but most of the compounds of mercury decompose to form free mercury at high temperatures Mercuric ion is easily reduced by metallic mercury to mercurous ion

$$(Hg^{++} + 2\,Cl^-) + Hg \longrightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow$$

Reducing agents, such as stannous chloride, usually reduce mercuric ion to mercurous ion, and if an excess of the reducing agent is used, finally to free mercury.

$$2\,(Hg^{++} + 2\,Cl^-) + (Sn^{++} + 2\,Cl^-) \longrightarrow Hg_2Cl_2 \downarrow + (Sn^{+4} + 4\,Cl^-)$$

$$Hg_2Cl_2 + (Sn^{++} + 2\,Cl^-) \longrightarrow 2\,Hg + (Sn^{+4} + 4\,Cl^-)$$

This reaction is used frequently in the detection of mercury in analytical chemistry Active oxidizing agents, such as chlorine, bromine, and concentrated nitric acid, are required to oxidize mercury or mercurous ion to mercuric ion

Mercuric salts appear, by conductivity measurements and otherwise, to be only slightly ionized in solution This is true, also, of the salts of zinc and cadmium This behavior is attributed to the tendency of these salts to form complex ions, such as $CdCl_4^{=}$ and $HgCl_4^{=}$

Mercurous compounds are usually represented by double formulas, e g , Hg_2Cl_2 instead of HgCl There is good reason for this practice, since in the solutions of these compounds, and in the solid and gaseous forms as well, two mercurous ions appear to be associated to form the ion, Hg_2^{++} The mercury atom contains two electrons in the valence shell, and the shell next to this contains eighteen electrons. In the mercurous ion the valence shell still contains an electron, which is in a more or less unstable state Greater stability is attained when two mercurous ions share their odd electrons $(Hg\,Hg)^{++}$

36 Mercurous Compounds

Mercurous oxide, Hg_2O, is produced when a mercurous salt is treated with an alkali, such as NaOH It is not a stable substance At ordinary temperatures it decomposes slowly, and at 100° it decomposes rapidly The decomposition produces free mercury and mercuric oxide

$$Hg_2O \longrightarrow Hg + HgO$$

Mercurous oxide is not amphoteric as shown by its failure to dissolve in an excess of NaOH *Mercurous sulfide*, Hg_2S, resembles the oxide It decomposes under ordinary conditions into free mercury and mercuric sulfide

$$Hg_2S \longrightarrow Hg + HgS$$

Mercurous chloride, Hg_2Cl_2, is the most important salt of the mercurous ion Since it is only slightly soluble, it may be made by adding a soluble chloride to a solution of mercurous nitrate It is also prepared by heating mercuric chloride with free mercury

$$HgCl_2 + Hg \longrightarrow Hg_2Cl_2$$

This reaction is reversible, and the reverse reaction is accelerated in sunlight Mercurous chloride is a white, crystalline salt, it is only slightly soluble in water, and it sublimes when it is heated It is the substance known in medicine as *calomel*, its medical use depends upon the stimulating effect that it has upon the liver and the organs of secretion The medical use of calomel is safe, although the mercurous ion is very poisonous, because of the very slight solubility of the compound Calomel should be stored in dark bottles, because it is converted in the light into the very poisonous and more soluble mercuric chloride

Mercurous bromide and *mercurous iodide* resemble the chloride They are only slightly

soluble and not very stable. The iodide is the least stable of the mercurous halides.

Mercurous nitrate, $Hg_2(NO_3)_2$, and *mercurous sulfate*, Hg_2SO_4, are prepared by the action of dilute nitric or sulfuric acid upon an excess of mercury. If hot, concentrated acids are used, the mercuric salts are formed. Mercurous nitrate is fairly soluble in water, but the sulfate is only slightly soluble. Both salts hydrolyze to form basic salts such as $Hg_2(OH)NO_3$.

37. Mercuric Compounds

When a solution of a base is added to a cold solution of a mercuric salt, a yellow precipitate of *mercuric oxide*, HgO, is formed instead of mercuric hydroxide, which decomposes immediately even at ordinary temperatures. If the yellow mercuric oxide is heated, it changes into a red variety of the same compound. The red form is prepared directly by heating mercuric nitrate,

$$2\ Hg(NO_3)_2 \longrightarrow 2\ HgO + 4\ NO_2 + O_2,$$

or by heating mercury in air. The red and yellow colors of the oxide appear to be due to differences in the state of division of the substance rather than to different crystal structures. When it is heated, mercuric oxide decomposes into mercury and oxygen. It is slightly soluble in solutions of NaOH or KOH, because of weakly acid properties.

38. Mercuric Chloride

This substance is often called *bichloride of mercury* and *corrosive sublimate*. It is produced by heating mercury in an atmosphere of chlorine, or by heating a mixture of sodium chloride and mercuric sulfate.

$$HgSO_4 + 2\ NaCl \longrightarrow Na_2SO_4 + HgCl_2$$

The mercuric chloride is easily recovered in a fairly pure state because it sublimes from this mixture. It is only moderately soluble in water and the solution, which is a weak conductor, appears to contain the complex compound $HgHgCl_4$. It is very poisonous, because it destroys the cells of the kidneys. The "whites" of eggs are used as an antidote, because mercuric chloride reacts with albumen to form a precipitate. Its poisonous action involves similar reactions with the proteins of the cells. A dilute solution of mercuric chloride (about 1 part in 1000) is widely used as an antiseptic. The fluoride, bromide, and iodide resemble the chloride, the order of solubility is iodide, bromide, chloride, fluoride (most soluble). The iodide, HgI_2, exists in two forms, scarlet and yellow. The yellow form is stable above 128°. Mercuric iodide dissolves in an excess of KI to form the complex, K_2HgI_4. A solution of this complex and KOH, called *Nessler's reagent*, is used in detecting and estimating ammonia in various solutions and in water supplies.

39. Ammonia Compounds

Ammonia combines with mercuric salts to form compounds which are analogous to the hydrates.

$$HgCl_2 + 2\ NH_3 \longrightarrow HgCl_2 \cdot 2\ NH_3$$

It also reacts with mercuric salts in a manner that resembles the reaction of water in hydrolysis.

$$(Hg^{++} + 2\ Cl^-) + HOH \longrightarrow HgOHCl + (H^+ + Cl^-)$$

$$(Hg^{++} + 2\ Cl^-) + HNH_2 \longrightarrow HgNH_2Cl + (H^+ + Cl^-)$$

$$HgNH_2Cl + HNH_2 \longrightarrow Hg(NH_2)_2 + H^+ + Cl^-)$$

A reaction of this kind, involving ammonia instead of water, is called *ammonolysis*, and the products of the reaction are an acid (HCl) and an *ammono base* or an *ammonobasic* salt, $(HgNH_2Cl)$. Mercurous chloride forms the same ammonobasic salt as mercuric chloride and liberates free mercury, when it is treated with ammonia.

$$Hg_2Cl_2 + NH_3 \longrightarrow HgNH_2Cl + Hg + (H^+ + Cl^-)$$

The ammono salt is white, but, because of the presence of free mercury, the precipitate

is gray or black in color. This reaction is frequently used in the detection of mercury in its univalent (mercurous) state

40 Mercuric Sulfide

As precipitated by passing hydrogen sulfide into a solution of a mercuric salt, mercuric sulfide is a black, amorphous, very nearly insoluble substance A red crystalline form of the sulfide is made by heating a mixture of mercury and sulfur, or by grinding the two elements together and adding a warm solution of potassium sulfide This red form, called *vermilion,* is used as a paint pigment. Mercuric sulfide is slightly soluble in solutions of sodium or potassium sulfide

41. Other Mercuric Salts

Mercuric sulfate and *mercuric nitrate* are prepared by oxidizing the metal with hot concentrated acids Both dissolve in water but are hydrolyzed strongly to form slightly soluble basic salts,

$$HgO\ Hg(NO_3)_2 \text{ and } HgO.HgSO_4$$

Mercuric fulminate is $Hg(OCN)_2$ It is very explosive and is used in percussion caps to detonate other explosives, such as dynamite and the smokeless powder contained in cartridges or "shells" of shot guns, rifles, and pistols It is made by dissolving mercury in hot nitric acid and adding alcohol

Mercuric cyanide, $Hg(CN)_2$, is soluble in water and in solutions of alkali cyanides, in which it forms the complex ion $Hg(CN)_4^{=}$ The solid salt decomposes, when heated, into mercury and cyanogen

$$Hg(CN)_2 \longrightarrow Hg + (CN)_2$$

SUMMARY

The metals of the B division of group two are distinctly different from the metals of the A division of the group, but the differences are not so pronounced as they are in group one Furthermore, the first two elements of group two (beryllium and magnesium) resemble the elements of the B division as closely as they resemble those of the A division This is not true in group one Mercury resembles the other elements in the group very little; it is more like the noble metals of group one as regards its position in the electrochemical series and the ease with which its compounds are decomposed and its ions are reduced Zinc and cadmium lie above hydrogen in the electrochemical series, but they are not as strongly electropositive as calcium, strontium, and barium Their hydroxides are stable but are not so strongly basic as those of calcium, strontium, and barium Zinc hydroxide is amphoteric and, in its acidic rôle, resembles the hydroxide of beryllium. In their action upon water, zinc, cadmium, and mercury resemble beryllium and magnesium more than the metals of the A division

Ca, Sr, Ba liberate hydrogen from cold water
Mg liberates hydrogen from steam.
Zn and Cd, when heated, liberate hydrogen from steam
Be and Hg do not liberate hydrogen from water or steam

All the elements in the group have a positive valence of two Mercury resembles copper, silver, and gold in forming, also, a series of compounds in which its valence is 1 Cadmium also acts as a monovalent metal in a few rare compounds Zinc, cadmium, and mercury differ especially from the other members of the group in their tendency to form complex ions

Review Exercises

1 Outline the steps involved in the metallurgy of the sulfide ores of copper

2 Explain the principles involved in the separation of copper from gold, silver, and lead by the electrolytic refining process

3 Explain the reactions used in the separation of gold from other metals by means of sulfuric acid (page 684)

4 Suggest a method for determining the percentage of silver in a silver coin

5 Write equations showing the different states of equilibrium which are set up when solid

silver chloride is mixed with water and ammonium hydroxide is added

6 Name the respects in which copper, silver, and gold differ from the alkali metals

7 Describe the chemical reactions involved in the metallurgy of gold (*a*) by amalgamation, (*b*) by the use of cyanides, and (*c*) by chlorination

8 Starting with a piece of solid gold and a ring made of copper, how would you electroplate the ring with the gold?

9 From their atomic structures explain the valences of copper and gold Why do the alkali metals have no valence other than positive 1?

10 How would you bring about the following transformations?

$$Ag_2S \longrightarrow Ag_2SO_4,$$
$$CuSO_4 \longrightarrow Cu(NH_3)_4SO_4,$$
$$Au \longrightarrow HAuCl_4,$$
$$HgCl_2 \longrightarrow Hg,$$
$$CuCl_2 \longrightarrow CuCl,$$
$$AgNO_3 \longrightarrow Ag_2O,$$
$$Ag \longrightarrow Ag_2SO_4,$$
$$ZnCl_2 \longrightarrow Na_2ZnO_2$$

11 Compare the properties of gold, silver, and copper

12 Describe the chemical reactions involved in Parke's process for the production of silver

13 Why does pure zinc dissolve more slowly in dilute sulfuric acid than the impure commercial product?

14 Using the principles of the solubility product and ionic equilibria explain why CdS, CuS, and HgS can be precipitated by H_2S in a dilute hydrochloric acid solution, while ZnS is not precipitated under the same conditions

15 Briefly outline the occurrences, metallurgy, properties, and uses of zinc, cadmium, and mercury

16 Give methods that could be used in preparing the following compounds and state one use for each substance Hg_2Cl_2, CdS, ZnO, $HgCl_2$, HgS

17 Write a balanced equation to show the precipitation of silver from a solution of potassium argenticyanide ($KAg(CN)_2$) by metallic zinc

18 Why is a solution of mercurous nitrate suitable for use in removing many of the metals that occur as impurities in mercury?

19 What is the weight of gold in an 18-carat ring that weighs 20 g?

20 A portion of a silver coin was dissolved in nitric acid and the silver was precipitated as silver chloride The dried precipitate weighed 2 734 g What did the sample of the coin weigh?

21 A hydrate of cupric sulfate contains 36 04 per cent of water What is the formula of the hydrate?

22 What weight of chalcopyrite is required to produce sufficient cupric oxide to oxidize 1 g. of carbon to carbon dioxide?

23 What is the weight of a block of copper having the dimensions, in feet, of $1\frac{1}{2} \times 1 \times 2$?

References for Further Reading

Davis, W, *The Story of Copper* New York The Century Company, 1924

Evans, U. R, *Metals and Metallic Compounds*, vol IV. London E D Arnold and Company, 1923

Hayward, C R, *An Outline of Metallurgical Practice* New York D Van Nostrand Company, 1929

Hofman, H O, *Metallurgy of Zinc and Cadmium* New York McGraw-Hill Book Company, 1922

Howe, H E, *Chemistry in Industry*, chap XVIII.

Rawdon, H S, *Protective Metallic Coatings* New York Reinhold Publishing Company, 1928

Cadmium *Ind and Eng Chem*, **22,** 119 (1930), *Chem and Met Eng*, **23,** 1257 (1921), **48,** 147 (1941)

Copper *J Chem Ed*, **6,** 413 (1929); **8,** 829 (1931)

Gold *J Chem Ed*, **15,** 507 (1938)

Mercury *J Chem Ed*, **5,** 419 (1928), *Chem and Met Eng*, **47,** 644 (1940), *Ind and Chem Eng*, *News Edition*, **19,** 787 (1941)

Photography *J Chem Ed*, **7,** 420, 882, 1154 (1930)

Zinc *J Chem Ed*, **10,** 600, 682 (1933), **11,** 33 (1934), *Chem and Met Eng*, **16,** 554 (1917); **24,** 245 (1921), **25,** 754 (1921), **29,** 660 (1923)

44

ALUMINUM AND THE METALS OF GROUP THREE

1. Introduction

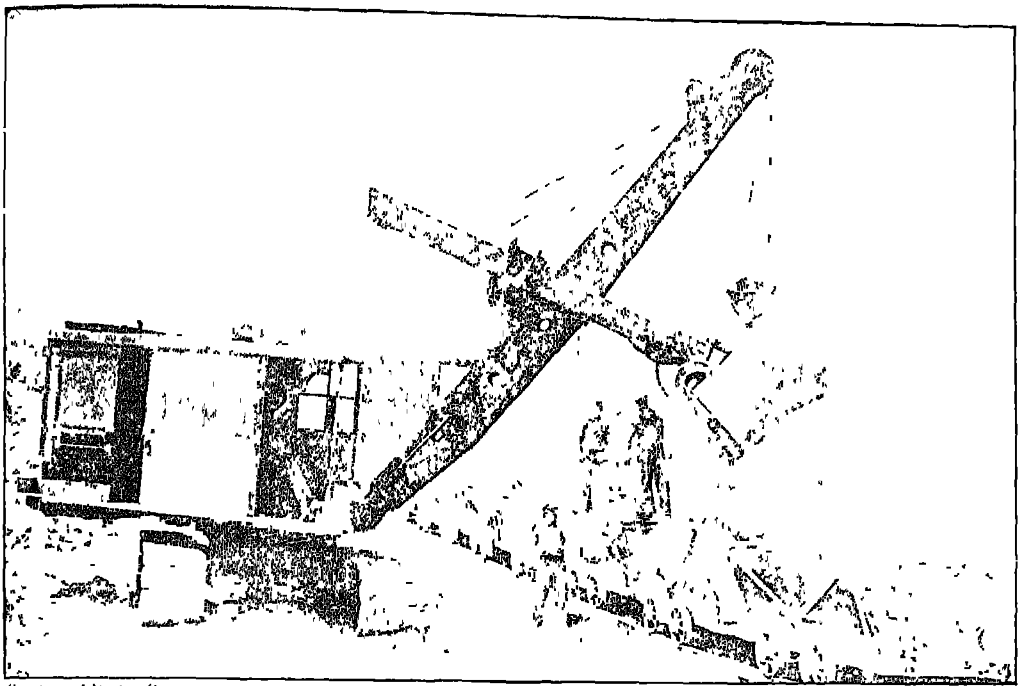
Group three contains twenty-three elements, but only two of these (boron and aluminum) are very well known. The others are very rare and, for the most part, not very important as judged by their uses or the uses of their compounds. Boron has been described in a preceding chapter. It is strictly non-metallic in nature. Aluminum, which is by far the most important element of the group, is amphoteric. So, too, are gallium and indium, but they are less acidic than aluminum and boron. The others are metallic and basic. The group contains fourteen very rare elements that closely resemble one another; these are the *rare earth metals*, which have atomic numbers from 58 to 71. All the elements of the group have a valence of 3 and gallium, indium, and thallium form other series of compounds in which their valences are 1 or 2.

ALUMINUM

Aluminum was prepared by Oersted (1825) and Wohler (1828), who reduced aluminum chloride with metallic potassium. This was a very expensive process, and the metallic aluminum thus produced sold for about $160 per pound. In 1854, Deville (France) produced aluminum by using sodium as a reducing agent. This led to improvements in methods of producing metallic sodium and to lowered prices for that metal. The aluminum made by Deville's process sold for about $15 per pound. Before the world conflict began in 1939, the price was $0.20 per pound. The metal is now produced by a process discovered in 1886 by Charles M. Hall, who began work on the problem while he was a student in Oberlin College. The name *aluminium*, as the metal was once called, or *aluminum*, as it is now called, is derived from the word *alum*. To the alchemists the term alum meant almost any sulfate having an astringent taste. Long before aluminum was prepared in the uncombined state, aluminum oxide was recognized as a distinct substance and was called the "base" of alum.

2. Occurrence

Aluminum is the most abundant metal and the third most abundant of the elements. Nevertheless, it is one of the latest of the metals to be produced and used on a large scale, because aluminum oxide and other compounds of the metal are not easily reduced, and because very pure compounds of aluminum must be used. Aluminum occurs most abundantly in clay, which is a hydrated aluminum silicate produced by the weathering of silicate rocks such as the feldspars (page 388). Slate and shale and many other natural silicates also contain aluminum, but none of these, except under unusual conditions, is used as a source of aluminum, because they are all difficult to reduce and contain many impurities that are not easily separated from aluminum. The most important ore of aluminum is *bauxite*, a mixture of hydrated aluminum oxide, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ or $Al_2O_3 \cdot H_2O$, and iron oxide. *Cryolite*, Na_3AlF_6, is also used in the production of



Courtesy of Norton Company

Figure 311 Mining Bauxite in Arkansas

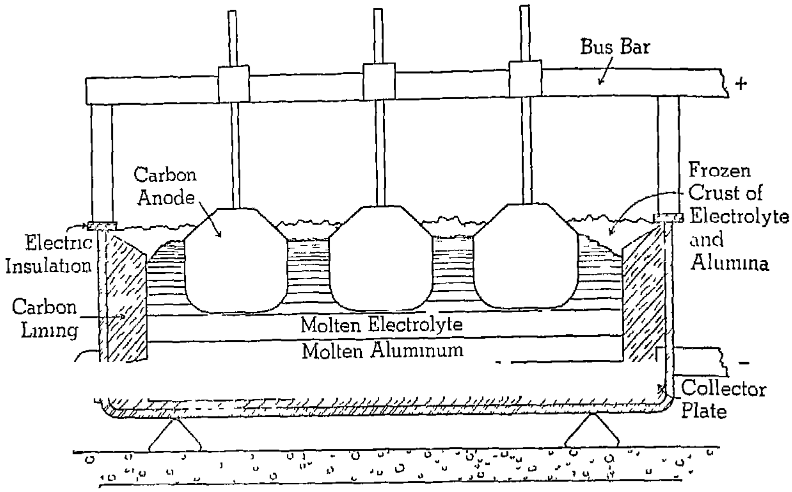
aluminum Other minerals containing the element are *corundum*, Al_2O_3, *emery*, Al_2O_3 and the black oxide, Fe_3O_4, of iron, *garnet*, a mixed orthosilicate of iron, aluminum, calcium, and magnesium, and *turquoise*, which contains a basic aluminum phosphate The oxide, with small amounts of the oxides of other metals, occurs as *ruby*, *sapphire*, *topaz*, and *oriental amethyst*

3. Metallurgy

Metallic aluminum is produced by Hall's process (see page 696), which involves the electrolysis of a solution of aluminum oxide in fused cryolite The cryolite was once obtained almost entirely from Greenland, but most of it is now manufactured Bauxite, from which the oxide is produced, comes from Arkansas and Georgia or from South America

Electrolysis is carried out in an iron tank The inside walls of the tank are coated with a mixture of coke and tar, which is carbonized more or less completely by baking, thus giving the walls of the tank a lining of carbon This lining serves as the cathode of the cell The anodes are carbon rods (Figure 312), which are lowered until they touch the bottom of the tank An arc is thus produced, and this liberates sufficient heat to melt the cryolite, which is added at this point of the process When the cryolite has melted, the aluminum oxide is then added, and the anodes are raised Further additions of the oxide are made as electrolysis proceeds Oxygen is liberated at the anode The aluminum liberated at the cathode is in the liquid state, since the cell is operated at a temperature above its melting point (660°) It is drawn off from the bottom of the cell

The production of aluminum is moderately expensive, partly because of the electrical energy that must be used and, also because separation of the aluminum oxide from the impurities in the natural bauxite is a rather expensive process. Very pure aluminum oxide must be used in the electrolytic cell, since the commercial refining of aluminum made from impure material is too



Courtesy of Aluminum Company of America

Figure 312 The Electrolytic Preparation of Aluminum

costly to be practical in the preparation of aluminum for ordinary purposes Iron, especially, must be separated before the aluminum oxide is used To obtain the pure oxide that must be used in electrolysis, bauxite is pulverized and heated with a solution of sodium hydroxide, which converts the oxide of aluminum into soluble sodium aluminate, $NaAlO_2$, while the oxide of iron is left behind undissolved After filtration, the solution of sodium aluminate is heated, and carbon dioxide is passed into it in order to neutralize some of the sodium hydroxide Sodium aluminate hydrolyzes

$$(Na^+ + AlO_2^-) + 2\ HOH \rightleftarrows Al(OH)_3 \downarrow + (Na^+ + OH^-)$$

The precipitate of aluminum hydroxide is recovered by filtration and heated strongly, water is expelled and pure aluminum oxide is produced

The aluminum made by this process is more than 99 per cent pure Aluminum was first produced in significant quantities during the last decade of the nineteenth century In 1900, the United States produced about 7,000,000 pounds Before 1940, the production was about 145,000 tons annually During World War II, the production program called for 1,000,000 tons of aluminum per annum

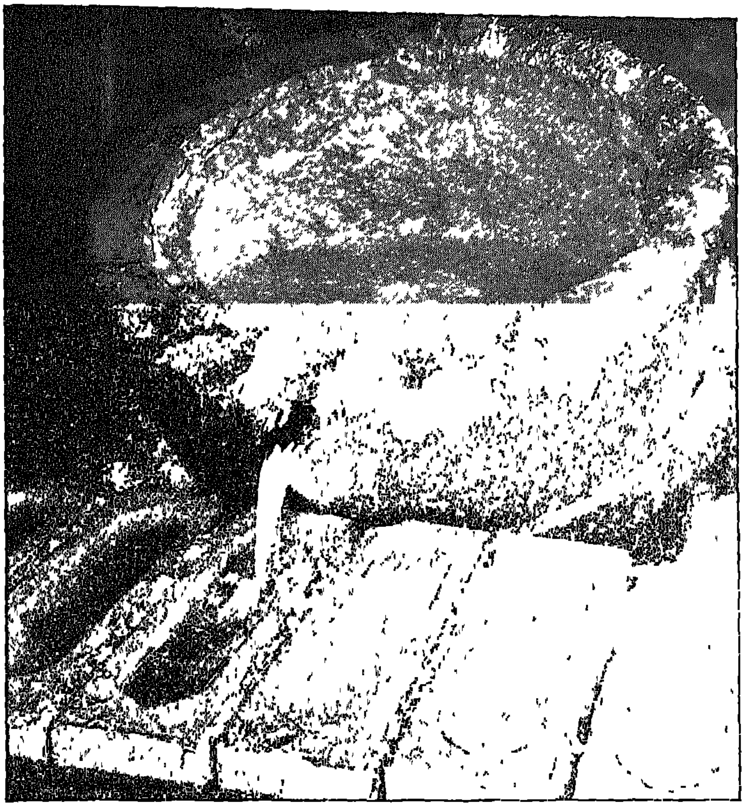
4. Refining of Aluminum

The purity of aluminum is increased from about 99 per cent to 99 98 per cent by the Hoopes process of electrolytic purification The impure aluminum or an alloy of copper and ordinary commercial aluminum is melted in the bottom of the cell On top of this, there is a layer of a fused mixture of aluminum, sodium, and barium fluorides, in which aluminum oxide is dissolved The top layer consists of fused, pure aluminum The bottom layer is the anode and the top layer is the cathode During electrolysis the aluminum in the bottom layer dissolves in the melted salts of the middle layer The copper and other elements present as impurities in commercial aluminum do not dissolve Hence, only aluminum is liberated at the cathode This is poured off as it accumulates Graphite electrodes dip into the upper layer, and others protrude through the walls of the cell into the bottom layer Through these electrodes connections are made with the electrical circuit.

This very pure aluminum is used in making alloys It is also used to make the so-called *Alclad* sheets, which are sheets of duralumin coated with refined aluminum The sheets are much more resistant to corrosion than untreated duralumin Protected in this manner, this alloy has very extensive uses in airplanes, automobiles, and in other situations where the structure is exposed to the atmosphere

5 Physical Properties and Uses

Aluminum becomes very brittle when

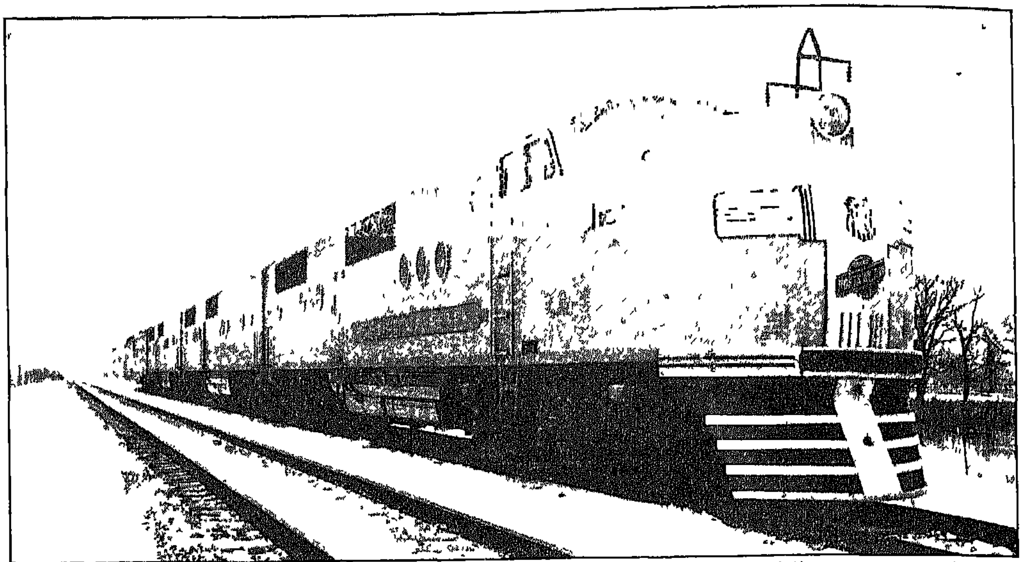


Courtesy of Aluminum Company of America

Figure 313 Pouring Aluminum Pigs from a Large Ladle

heated to 150° or higher, but at lower temperatures it is ductile and malleable It melts at 660° and boils at 1800° It has a high tensile strength and can be hardened by cold-rolling or drawing The metal is not easy to solder or to cast, and it tends to adhere to tools used in machining it It is a good conductor of heat and of electricity As an electrical conductor its specific conductivity is not so high as that of copper, but its lower density makes it more desirable than copper for electrical power transmission cables, and weight for weight, it is the better conductor of the two It alloys readily with many metals, such as copper, iron, magnesium, nickel, tin, and zinc. Its freshly exposed surface is silvery white in color, but the metal soon becomes covered with a thin, tenacious coat of the oxide, which produces a dull white luster.

The uses of aluminum depend upon the low density, high tensile strength, and durability of the metal or its alloys It is used as a structural material in the construction of automobiles, railway cars, airplanes, street cars, furniture, and even buildings Its most familiar use is in kitchen utensils Thin sheets of aluminum are used, in place of tin foil, as a wrapping for foods and other products, in electrical condensers, as an insulator to reflect heat, in mirrors, as tinsel, and for many other purposes Flashlight bulbs may contain aluminum foil, which is ignited by an electric current Powdered aluminum is mixed with oil to make "silver paint" Aluminum wire and cable, also aluminum-covered steel cable, are used in constructing transmission lines Aluminum is used to remove the oxygen from iron and steel, thus preventing the formation of blow-



Courtesy of Aluminum Company of America

Figure 314 An All-Aluminum Streamlined Train of the Union Pacific Railroad

holes in the castings Mixed with ammonium nitrate, it makes a high explosive It is also used in the thermit process (page 645) of welding and reducing the oxides of the metals A rectifier (page 691) of the electric current can be made by suspending a plate of aluminum and one of iron in a solution of sodium hydroxide

Two of the important alloys of aluminum are *magnalium* and *duralumin* The former contains about 10 to 30 per cent of magnesium, and the latter contains about 4 per cent of copper and about 1 per cent each of manganese and magnesium These alloys have a tensile strength about twice that of aluminum itself, and at the same time they are very light metals Other aluminum alloys contain small percentages of other metals, such as zinc and nickel Some of these alloys may be cast and machined Because of their lightness and strength they are used extensively in making crank cases and other parts of the automobile where these properties are required

6 Chemical Properties

Aluminum reacts with the oxygen of the air, at ordinary temperatures, only until a covering of the oxide is produced At 600° and higher, oxidation is still somewhat slow, except in the case of the very fine powder, but at high temperatures, the metal burns with a very brilliant flame It does not decompose water, although it is relatively an active metal, because of the deposition of the oxide or hydroxide upon the surface It dissolves readily in hydrochloric acid, somewhat less readily in dilute sulfuric acid, and is passive or inactive toward nitric acid, which may be shipped in aluminum containers. The dissolving of the metal in nitric acid is accelerated by the presence of salts of mercury Aluminum dissolves, also, in concentrated solutions of bases, such as sodium and potassium hydroxide, liberating hydrogen and forming aluminates (page 701) This behavior indicates the amphoteric character of the metal Aluminum combines directly with sulfur, nitrogen, carbon, and the halogens, when it is heated in their presence Aluminum has only a valence of positive 3 Its ordinary compounds are either aluminum salts, such as $Al_2(SO_4)_3$, or aluminates, such as Na_3AlO_3

7 Aluminum Oxide and Aluminum Hydroxide

Aluminum hydroxide, $Al(OH)_3$, is most easily prepared by adding a moderate amount of an alkali to a solution of an aluminum salt. If an excess of the base is added, aluminum hydroxide fails to precipitate, because it reacts as an acid, H_3AlO_3 or $HAlO_2$, with the base:

$$(Al^{+++} + 3\,Cl^-) + 3\,(Na^+ + OH^-) \longrightarrow Al(OH)_3 + 3\,(Na^+ + Cl^-)$$

$$H_3AlO_3 + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (Na^+ + AlO_2^-) + 2\,H_2O.$$

In the presence of only a moderate excess of the base aluminum hydroxide forms a white, gelatinous precipitate, which tends to become colloidally dispersed.

Aluminum hydroxide acts as a base with acids:

$$Al(OH)_3 + 3\,(H^+ + Cl^-) \longrightarrow (Al^{+++} + 3\,Cl^-) + 3\,H_2O$$

It is, therefore, to be classed among the amphoteric hydroxides.

The precipitate that forms when a soluble hydroxide is added to a solution containing aluminum ion is probably the hydrous oxide, rather than the hydroxide, $Al(OH)_3$. It is frequently assigned the formula $Al(OH)_3(H_2O)_3$, in which aluminum has a co-ordination number of 6. This substance reacts as a base with an acid, such as hydrochloric:

$$Al(OH)_3(H_2O)_3 + 3\,(H^+ + Cl^-) \rightleftharpoons (Al(H_2O)_6^{+++} + 3\,Cl^-).$$

This equation shows the aluminum ion in a solution of aluminum chloride as the hydrated ion, $Al(H_2O)_6^{+++}$.

As an acid the hydrated hydroxide reacts with sodium hydroxide as follows:

$$Al(OH)_3(H_2O)_3 + (Na^+ + OH^-) \rightleftharpoons (Na^+ + Al(OH)_4^-) + 2\,H_2O$$

The product $NaAl(OH)_4$ is sodium aluminate and is equivalent to $NaAlO_2 \cdot 2\,H_2O$.

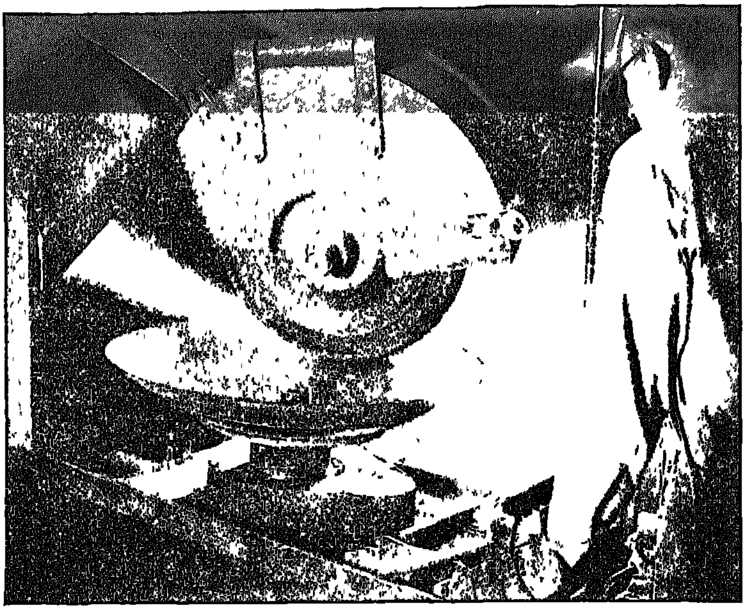
When heated, the aluminum hydroxide, which is precipitated from solutions of aluminum salts, loses some of the water that it contains and becomes $HAlO_2(Al_2O_3 \cdot H_2O)$. Most of the aluminates are salts of this acid (meta aluminic acid). When the hydroxide is more strongly heated, all of the water is expelled, and the anhydride, Al_2O_3, is formed.

The salts of aluminum hydroxide and the weak acids are hydrolyzed very strongly. Such salts as aluminum sulfide, Al_2S_3, exist only in the dry state. If the sulfide is made by the direct combination of aluminum and sulfur, and the salt is then placed in water, it is converted completely into hydrogen sulfide and aluminum hydroxide.

$$Al_2S_3 + 6\,HOH \longrightarrow 2\,Al(OH)_3 + 3\,H_2S$$

In a similar manner the carbonate, acetate, and other salts of weak acids are hydrolyzed and form precipitates of aluminum hydroxide, when they are dissolved in water. This behavior of aluminum salts has many useful applications. Cloth which is soaked in a solution of aluminum acetate becomes impregnated with the precipitated aluminum hydroxide produced by hydrolysis. This precipitate fills the spaces between the threads, renders the fabric more nearly waterproof, and gives it a smooth and nonabsorbent surface. It may be used, also, as a mordant, since it adsorbs the dyestuff and holds it fast in the cloth. Paper may be sized in a similar manner. The precipitated hydroxide gives a surface to the paper which is less absorbent and smoother, and which carries ink in a more satisfactory way than unsized paper. The use of aluminum sulfate in the purification of water has been mentioned in another chapter (page 179). This use also depends upon the hydrolysis of an aluminum salt. Since sulfuric acid is a strong acid, the hydrolysis is not very pronounced unless the water is alkaline. If the water is acid, sodium carbonate may be added to make it alkaline. The purification of the water depends upon the adsorbent action of the aluminum hydroxide, which adsorbs and carries down with it coloring material, colloidally dispersed particles of clay, and even bacteria.

Activated alumina is made by strongly heating the hydroxide. It is used as a drying agent. The oxide produced by strongly igniting the precipitated hydroxide or bauxite in an electric furnace until a portion of the material fuses is hard and insoluble in acids and bases. This product is known under



Courtesy of Norton Company

Figure 315 Polishing Cultivator Discs with a Wheel Coated with an Aluminum Oxide Abrasive, Alundum

several trade names, e g , *Alundum.* It can be ground to a powder and used to make abrasives and as a refractory (fire-resisting brick) Very hard, crystalline forms of aluminum oxide occur in nature One of these, *corundum*, is essentially aluminum oxide and the other, called *emery*, contains magnetite in addition to Al_2O_3 Both are used as abrasives in grinding and polishing tools and many parts of machines, such as the valves and piston rings of automobile engines Impure, crystalline corundum also occurs naturally as some of the most valuable gems Ruby is corundum containing the oxide of chromium, Cr_2O_3 The blue sapphire contains the oxides of titanium, iron, cobalt, and chromium Artificial rubies and sapphires are now produced in quantities that run into the millions of carats These have approximately the same composition and appearance as the natural stones, but may be distinguished from them by certain characteristics of the tiny bubbles that appear in the stones, those in the natural gems are round, while those in the artificial ones are flattened The imitations found in very cheap jewelry are merely red or blue glass.

8. Aluminum Chloride, $AlCl_3$

Anhydrous aluminum chloride is made by the direct action of chlorine upon aluminum The principal commercial process, however, involves the action of chlorine upon bauxite mixed with coal If metallic aluminum or aluminum hydroxide is treated with hydrochloric acid, a solution of aluminum chloride is produced When this solution is evaporated, crystals of the hexahydrate, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, are formed, but the anhydrous salt cannot be obtained by complete evaporation and heating to expel the water of hydration Instead, the salt hydrolyzes and forms the oxide and hydrochloric acid

$$2\,(Al^{+++} + 3\,Cl^-) + 3\,HOH \longrightarrow Al_2O_3 + 6\,(H^+ + Cl^-)$$

Anhydrous aluminum chloride is purified by sublimation It combines with water very readily and is used as a reagent and as

a catalyst in many organic reactions One of the processes used in cracking petroleum oils, for example, employs aluminum chloride as the catalyst

The iodide, bromide, and fluoride resemble the chloride of aluminum. The fluoride forms complex salts, of which cryolite, Na_3AlF_6, is an example All of the halides form compounds resembling hydrates with ammonia ($AlCl_3 \cdot 6\,NH_3$)

9. Aluminum Sulfate $Al_2(SO_4)_3$

Aluminum sulfate is prepared by treating bauxite or clay with sulfuric acid With clay the acid reacts as follows

$$H_2Al_2(SiO_4)_2 \cdot H_2O + 3\,(2\,H^+ + SO_4^{=}) \longrightarrow (2\,Al^{+++} + 3\,SO_4^{=}) + 2\,H_2SiO_3 + 3\,H_2O.$$

The aluminum sulfate is recovered by filtering the solution, in which the silicic acid is insoluble The filtrate is then evaporated and crystals of $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ are formed This substance is now largely used for most of the purposes formerly served by *alum*

Alum is the term which is most often used in referring to the *double salt* $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ It is made by mixing potassium sulfate and aluminum sulfate in equal molecular proportions, and dissolving them in water. The solution is then allowed to evaporate, and crystals of alum are formed Other alums may be made in a similar manner Instead of potassium sulfate, the sulfate of ammonium, of another alkali metal, or of other univalent metals, such as silver or thallium, may be used Aluminum may be replaced by chromium, iron, manganese, or other elements that have a positive valence of 3 As an example of one of these alums, we may mention the double salt of cesium sulfate and ferric sulfate, $CsFe(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ This is cesium iron alum All the alums form crystals of the same system — they have the same shape or form, one alum can be deposited from solution upon the surface of the crystals of another alum without change in crystal form or structure Using M and M′ to denote a univalent and a trivalent metal, respectively, the general formula for an alum is $M_2SO_4 \cdot M'_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$ or $MM'(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$

The alums are called double salts. They should be distinguished from compounds containing complex ions The former ionize in solution to form only simple positive and negative ions

$$KAl(SO_4)_2 \longrightarrow K^+ + Al^{+++} + 2\,SO_4^{=}$$

The latter yield at least one complex ion, which may ionize further, but usually only to a slight extent, to form simple ions or neutral molecules

$$Cu(NH_3)_4SO_4 \longrightarrow Cu(NH_3)_4^{++} + SO_4^{=}$$
$$Cu(NH_3)_4^{++} \rightleftarrows Cu^{++} + 4\,NH_3$$

Alum and aluminum sulfate are used in fire extinguishers (page 306), in baking powders (page 384), in purifying water (page 179), with rosin in sizing paper, and in the photographic fixing bath to harden the gelatin These uses depend upon the hydrolysis of the aluminum salt In baking powders, the acid which is formed by this reaction is the important substance This is true, also, in certain fire extinguishers In extinguishers of the foam-producing type and in the purification of water, the formation of aluminum hydroxide is important

10. Aluminum Silicates, Ceramics

Many of the most important silicate rocks contain aluminum (page 534) The weathering of these rocks results in the disintegration of the complex silicates which they contain The effect of the weather is due to the thawing and freezing of water in the rocks, and to the action of water and carbon dioxide as chemical reagents When a potassium feldspar disintegrates, potassium carbonate, which is soluble, is formed and is largely removed by water The residue that remains is soil and consists of sand and clay

$$\underset{\text{(feldspar)}}{K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2} + H_2CO_3 + H_2O \longrightarrow K_2CO_3 + \underset{\text{(sand)}}{4\,SiO_2} + \underset{\text{(clay)}}{Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2 \cdot 2\,H_2O}$$

Pure clay, which has the formula shown above, is white and is called *kaolin* Ordinary clay contains compounds of iron and of other metals These give it a yellow or reddish-yellow color Clay of this kind has often been washed away from the locality where it was formed and has been deposited as sediment in some other place Kaolin is used to make porcelain and china These usually contain, also, some feldspar, which melts easily and serves to cement the parts of the clay article together, making of it a semi-vitrified body Impure clays are more easily fused because of the presence of the oxides of iron, calcium, magnesium, and other metals that form easily melted silicates with sand These clays are used to make brick, tile, and stoneware, such as crocks, jars, and jugs The articles are buff or red in color after they have been heated in the kiln, because of the presence of ferric oxide Stoneware is usually glazed, to give it a less porous surface, by throwing salt upon the articles while they are hot This treatment produces sodium aluminate and sodium aluminum silicate, which melt readily and cover the entire surface When the article cools, the covering solidifies, producing a compact, smooth, waterproof surface China ware is made from a mixture of kaolin with bone ash and feldspar, the two latter materials fuse when heated, and fill the pores between the grains of kaolin

The use of clay in making pottery and other ceramic articles depends upon the plasticity of the paste which is made of clay and water When soaked in water the clay progressively hydrates, and the paste becomes more plastic When it is heated, it loses the water of hydration, and forms a hard, rock-like mass The dried clay has lost its plasticity and, when placed in contact with water, is not dispersed

Preparatory to the fashioning of articles on the potter's wheel or in the mold, the finely divided clay is suspended in water The suspension is called the *slip* This material is stored until it is to be used It is then separated from most of the water by means of filter presses The clay, that comes from the presses as moist cakes, is kneaded in machines The kneading operation is called *pugging* The fashioning of articles on the potter's wheel is called *jiggering* *Pressing* is the process used to make articles such as dishes The clay is pressed upon a plaster mold and the exterior surface is smoothed, cut, and finished by hand The articles are placed in *saggers*, which are containers made of fire clay The saggers are stacked in kilns, which are heated to about 1300° Oil and gas are often used as fuels The heating process is called *firing* The product that has been fired once is called *bisque* Since it is porous, it must be *glazed*, that is, the articles are coated with a paste of finely ground feldspar, and returned to the kiln for a second firing, during which the glazing materials melt to form a glass-like covering that spreads over all the surface and fills the pores between the particles of kaolin Decorative designs may be painted upon the ware after the second firing These designs are made by means of the oxides of different metals, which dissolve in the glaze or react with it to form colored silicates. The colors are baked in by a third firing in the kilns

Porcelain is made of the purest clays obtainable These are mixed with quartz and feldspar, and after grinding, the material is floated in water to remove all the coarse particles It is then passed through filter presses, and a thick paste is obtained This material is then stored for some time to increase the extent to which the clay is hydrated — a procedure that results in a more plastic product The plastic mixture is then made into the desired articles either on the potter's wheel or by means of molds, and the articles are heated at a temperature of about 1250° in the firing kiln Water is thus driven out of the clay, leaving anhydrous aluminum silicate, and the feldspar melts and dissolves the quartz Upon cooling, therefore, the article is almost glass-like in appearance except for the presence of the insoluble aluminum silicate, which makes it opaque After the first firing, porcelain ware is covered with a paste made of kaolin, limestone, quartz, and feldspar, and heated again

Fire brick is made from fire clay, which does not soften until it is heated to a tem-

perature above 1500°. It resembles kaolin and is purer than ordinary clay. Brick made from this clay is used as a refractory in building glass-pots, kilns for firing porcelain, crucibles for melting metals, furnaces, and the like. The bricks are fired or baked at a high temperature and are harder, more dense, and less porous than ordinary bricks, which are made from clays containing larger percentages of impurities.

11. Ultramarine and Lapis Lazuli

Ultramarine is produced artificially by fusing a mixture of kaolin, sodium carbonate or sulfate, sulfur, and resin or some other carbonaceous material. The fused material has colors that vary with the composition and the conditions under which it is made, from red through green and violet to blue. The blue product is used as a pigment and as bluing. A similar substance occurs in nature as the very rare mineral, *lapis lazuli*. This has a very beautiful, permanent blue color. It has long been prized for its use in painting, in mosaics, and in decorations of various kinds.

12. Fuller's Earth

A very adsorbent variety of clay, called fuller's earth, is produced in the United States to the extent of almost 300,000 tons each year. The states which lead in the production are Florida, Arkansas, Texas, Georgia, Alabama, California, and Massachusetts. Fuller's earth is used as a filtering medium and decolorizing agent in the purification of oils and as a filler in soaps. It owes its name to its early use in removing the grease from wool. This process was called "fulling."

13. Gallium

When Mendeleeff constructed his periodic table of the elements he predicted the existence of an element to which he gave the name eka-aluminum. This prediction caused others to seek the missing element, and about four years later the prediction was fulfilled, when the spectroscope showed the existence of a new element in zinc blende. This element was named *gallium* after France (Gallia). The metal is white and soft. It melts at about 30°, and consequently is in the liquid state in warm weather. It corrodes easily in the air. It forms some compounds in which it has a valence of 2 and other compounds in which it has a valence of 3. In its trivalent state it greatly resembles aluminum. Gallium hydroxide is amphoteric, forming gallates when it dissolves in bases and gallium salts when it reacts with acids. Examples of these are sodium gallate, $NaGaO_2$, and gallium chloride, $GaCl_3$. The metal is produced by electrolyzing a salt of gallium in an alkaline solution. Its compounds occur in small amounts in some of the ores of iron, zinc, aluminum, and chromium.

14. Indium

Zinc blende yielded another new element to which the name of *indium* was given. This name refers to the two blue lines of its spectrum. It occurs in small amounts in some of the ores of zinc, lead, manganese, iron, tungsten, and tin. Most of the indium which is recovered is obtained in the purification of zinc spelter. The pure element resembles gallium and aluminum. Like these metals, its usual valence is 3, but it also acts as a bivalent and as a univalent metal. Indic hydroxide, $In(OH)_3$, is amphoteric, but it is not so soluble as aluminum hydroxide in bases. It reacts slightly, forming the indate ion, InO_2^-. Alloys of indium are used in jewelry, and the element itself is sometimes applied to certain metals as a coating to prevent corrosion.

15. Thallium

The name of this element comes from a Greek word which means "green budding twig." It refers to a characteristic green line in the spectrum of the element. It is found in zinc ores in which it occurs in larger amounts than gallium and indium. It is also found in iron pyrites and in minerals containing lead, tellurium, and the alkali

metals It is recovered from the dust that collects in the flues of sulfuric acid plants in which sulfur dioxide is obtained by roasting pyrites The metal has a bluish-white color, is soft and malleable, and melts at about 303° Thallous hydroxide, TlOH, is moderately soluble and is strongly basic Thallous chloride, bromide, and iodide are slightly soluble Thallic hydroxide, $Tl(OH)_3$ is not amphoteric; it does not react with bases With acids it forms salts such as $TlCl_3$ and $Tl(NO_3)_3$ These salts are highly hydrolyzed, partly because the hydroxide is a weak base, and also because it is very slightly soluble Metallic thallium is used to some extent in making alloys Thallium compounds are sometimes used in the manufacture of optical glass in order to increase the index of refraction

16. The A Division of Group Three

The A Division of this group contains scandium, yttrium, lanthanum, and fifteen elements whose atomic numbers lie between 57 and 71 All these elements are generally included in the group which is called the *rare-earths*, although in the periodic classification this term refers only to the 14 elements immediately following lanthanum and preceding hafnium Because of the close relationships of scandium, yttrium, and lanthanum to these elements, however, we shall consider them along with the rare-earths The A Division also contains actinium which is best known because of its radioactive properties

The rare-earth elements are metallic in character They resemble one another so strongly that their separation is extremely difficult, and for a long time their existence as individual elements was not recognized The first discovery concerning these elements was made about 1800, when two oxides were found These were called yttria and ceria Later, it was discovered that these compounds were not simple oxides but contained all of the elements that we now call the rare-earths The individual elements were discovered from time to time. The last one, discovered by Hopkins in 1926, was number 61 and was called illinium Ceria was found to consist for the most part of the oxides of lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, illinium, and samarium. Yttria was found to contain the oxides of yttrium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, and lutecium

The principal source of the rare-earths is *monazite* sand This is a complex phosphate, to which the general formula MPO_4 (where M is a rare-earth metal) may be assigned Monazite is found as an alluvial sand along the seacoast of Brazil and in India.

These metals form oxides corresponding to the general formula M_2O_3 Cerium forms the oxide CeO_2 as well as Ce_2O_3 There is only a slight change in properties from scandium to lutecium Scandium resembles aluminum more closely than the others do It is the least basic element in the entire division Basic properties show a slight increase in prominence as the atomic weight increases The most abundant of the rare-earths are those with even atomic numbers The salts of many of the metals are colored red, green, pink, rose, orange, or yellow The ions of yttrium, scandium, lanthanum, gadolinium, terbium, ytterbium, and lutecium are colorless

The metals are produced by the electrolysis of their oxides dissolved in a bath of melted rare-earth fluorides In the combined state they are separated from the compounds of other metals by precipitating them as oxalates in the presence of nitric acid *Misch metal* is an alloy of the rare-earth metals, it is made by the electrolysis of a mixture of the chlorides It is used as a pyrophoric alloy in cigarette and gas lighters, because of the ease with which it may be ignited by scratching It may also be used to remove oxygen from cast iron, and in the tracer bullets of machine guns and in luminescent shells, which show the positions of the "hits" by the light emitted when the alloy is ignited Cerium dioxide CeO_2, is used in making Welsbach gas mantles (page 571) For this purpose a mixture containing 1 per cent of CeO_2 and 99 per cent of thorium oxide, ThO_2, is used Thorium occurs with the rare-earth metals in monazite sand Cerium dioxide is also used in analytical chemistry as a powerful oxidizing agent (in acid solution)

The similarity in the chemical behavior of these metals is explained by the similarity of their atomic structures In the atom of the first rare-earth metal, lanthanum, the first, second, and third electron levels are filled, and the fourth level contains 18 electrons The fifth level con-

tains 11 electrons which are divided into sub-groups of 2, 6, 1, and 2 electrons

Lanthanum

Level 1	Level 2	Level 3	Level 4	Level 5
2	2–6	2–6–10	2–6–10	2–6–1–2

The outermost electrons of the third and fourth sub-groups of the fifth level are not held very firmly, and their removal from the atom accounts for the valence of 3 In the other rare-earths, from lanthanum to lutecium, the additional electrons are located in the fourth level, which is not filled until it contains 32 electrons, and which in lanthanum, therefore, has 14 vacant electron-positions In lutecium the last of these positions is filled, and additional electrons (in hafnium, tantalum, etc) must go into some of the sub-groups of the fifth level.

Lutecium

Level 1	Level 2	Level 3	Level 4	Level 5
2	2–6	2–6–10	2–6–10–14	2–6–1–2

In all of the rare-earth metals, therefore, the outer groups of electrons remain the same, and the elements consequently display the same, or very nearly the same, chemical behavior and have the same valence

Review Exercises

1 Discuss the occurrences of aluminum in nature and describe the method by which the metal is produced

2 Why can metallic aluminum not be prepared in the same manner as metallic copper or metallic zinc?

3 Suggest some method, consisting in a series of reactions, that might be used to produce metallic aluminum from clay Why is this method not used as extensively as the one that starts with bauxite?

4 Write equations to show (*a*) the amphoteric character of aluminum hydroxide and (*b*) the hydrolysis of aluminum acetate

5 Assuming an efficiency of 60 per cent, what weight of crystalline aluminum sulfate could be produced from one ton of pure kaolin?

6 What weight of pure "potash" alum could be prepared from the weight of aluminum sulfate made from the clay (see preceding problem?)

7 What is a double salt? Give examples of double salts and salts containing complex ions, and point out the differences between them.

8 What is the general chemical composition of an alum?

9 Why does a precipitate consisting of aluminum hydroxide form when hydrogen sulfide is passed into an alkaline solution containing aluminum chloride?

10 Describe the Goldschmidt process, its uses, and the reactions which it involves

11 Compare and contrast, in a general way, the properties of aluminum with those of each of the following gallium, indium, thallium, and the rare-earths

12 What is the source of the rare-earths? Account for the very close resemblance of these elements as regards their chemical properties

13 Explain the meaning of the following misch metal, fuller's earth, porcelain, Alundum, ferric alum, magnalium

14 Explain the origin of clay

References for Further Reading

Corson, M G , *Aluminum The Metal and Its Alloys* New York D Van Nostrand Company, 1926

Edwards, J D , and others, *The Aluminum Industry* New York McGraw-Hill Book Company, 1930

Howe, H E , *Chemistry in Industry*, vol. II

Searle, A B , *Clay and What We Get from It* London Sir Isaac Pitman and Sons, Ltd , 1926

Aluminum Alloys *Ind and Eng Chem* , **27,** 745 (1935), **28,** 1402 (1936)

Aluminum in Industry *Ind and Eng Chem* , **26,** 1231 (1934), **30,** 35 (1938), *J Chem Ed* , **7,** 233 (1930), *Chem and Met Eng* , **37,** 428 (1930), **43,** 64 (1936), **48,** 9–106 (1941)

Bauxite *Chem and Met Eng* , **49,** 1–147 (1942), *Ind and Eng Chem* , *News Edition*, **19,** 248 (1941)

Bureau of Standards, Circular No 76 (1919), *Aluminum and Its Alloys* Washington, D C Government Printing Office

Gems, natural and artificial *J Chem Ed* , **8,** 613, 1051 (1931), **11,** 323 (1934)

45

THE METALS OF GROUP FOUR

1 Introduction

Of the elements of group four, carbon, silicon, and the A elements — titanium, zirconium, and hafnium — have been discussed in earlier chapters Four others are to be discussed in this chapter tin, lead, germanium, and thorium As pointed out in Chapter 34, hafnium, zirconium, and even titanium have some metallic characteristics, but properly speaking these elements are to be considered as members of the silicon family rather than the family that contains tin and lead Like the elements of the A division, the elements of the B division have a valence of 4 in some of their compounds, a valence of 2 is also encountered in some of their compounds

TIN

2. Occurrence

It is estimated that about 0 00001 per cent of the earth's crust is tin The most important ore of this metal is the mineral *cassiterite*, SnO_2, sometimes called *tin stone* Tin was obtained from deposits of cassiterite in England by the Romans and Phoenicians The Romans called the element *stannum*, and it is from this Latin name that our present symbol, Sn, for tin is derived The principal deposits of cassiterite in the world today are located in the Malay States, Bolivia, the Dutch East Indies, Spain, China, England, and Australia There are only a few deposits of the mineral in North America, and these are not important Some tin is recovered from scrap tin plate in the United States, and during the recent war, a smelter was built in Texas for the reduction of Bolivian ore The world's annual production is about 180,000 tons In addition to its occurrence as cassiterite, tin occurs in several complex sulfides and oxides These minerals are of little importance as a source of the element

Cassiterite is a heavy mineral, and for this reason it is often found as gravel in the beds of streams that have removed the mineral from the deposits in which it occurred originally A considerable portion of the tin that is recovered comes from alluvial deposits of this kind. This tin is known as "stream tin."

3 Metallurgy

Cassiterite ores are of low grade and must be concentrated before being treated for the recovery of the metal The usual method of concentration is a flotation process, in which the heavy particles of the ore settle and the lighter, worthless portions are carried to the top in the froth The concentrated ore is roasted to remove sulfur and arsenic or volatile oxides, and also to convert zinc, iron, and copper into their oxides It is then washed with a solution of hydrochloric or sulfuric acid, which changes the oxides of all of the metals, except tin, into soluble chlorides or sulfates The tin concentrate is then smelted in a reverberatory furnace with pulverized carbon (coke or hard coal), which reduces the oxide of tin to the free metal Some of the tin remains in the slag as a silicate, and some is carried away in the dust from the furnace Both slag and dust are smelted again The tin set free during smelting is drawn off from the bottom of the furnace and refined by one of several

methods It may be stirred, while molten, with green poles (page 673) It may be heated in a furnace with a sloping hearth, the tin which melts at a low temperature flows toward the bottom of the furnace, leaving slag and other less fusible materials at the top Purification may also be accomplished by a process called "tossing" This consists in pouring the melted tin from large ladles The impurities, which are less fusible and consequently solidify before the tin, are left in the ladles as the liquid tin is poured off At the same time, some of the metallic impurities are readily converted to oxides by being brought into close contact with the air The repeatedly melting and pouring of the tin removes these oxides as portions of the solid material that remains in the ladles The purified metal is cast into large blocks and is called "block tin" More highly refined tin is obtained by electrolysis, using impure tin anodes, pure tin cathodes, and a bath of fluosilicic acid (H_2SiF_6) and sulfuric acid

Tin is recovered from scrap tin plate, which is used in making cans, pails, and other utensils, by several methods, one of which involves the *action of dry chlorine* upon the tin coating of the plate Chlorine converts the tin into stannic chloride, which is a volatile liquid, but it has little effect upon the iron that lies beneath the tin layer

4 Properties

Tin exists in two allotropic forms, *gray* tin and *white*, or malleable, tin The transition temperature at which one form changes into the other is 18° The ordinary form is that of a white malleable metal, which melts at 232° and boils at 2270° This form of tin is crystalline in structure, and the crystals slip over one another, when a rod of the metal is bent, producing a sound described as "tin cry" When cooled to 18°, white tin slowly changes to the gray form At lower temperatures, the change is more rapid, and the speed of the transformation is increased by the presence of a small amount of gray tin or stannous chloride Gray tin has a cubic crystal-lattice, while white tin has a tetragonal lattice The change to gray tin also involves an increase in volume Both these factors result in the formation of a brittle, easily crumbled metal Articles made of tin are consequently likely to disintegrate in cold weather The change slowly progresses from some point of origin and produces an effect which, in a way, is similar to infection in a plant or animal body It is called "tin disease"

5 Uses

White tin can be rolled into thin sheets, or *tin-foil, which is used for wrapping foods* and other products The metal is very resistant to corrosion, and for this reason is used to make "block tin" pipes for conveying distilled water and other liquids It is also used to coat sheets of iron, copper wire, and the like Tin plate — used for cans, cooking vessels, and similar articles — is made by dipping sheets of iron in melted tin or by depositing tin electrolytically upon the sheets About one third of the tin used in this country goes into tin plate The iron is first cleaned of oxides by "pickling" (page 350) The coat of tin, which is inactive toward oxygen, protects the iron from corrosion If any iron is exposed, or if the layer of tin is scratched through, the iron corrodes rapidly, and the tin affords no protection, since it is lower in the electrochemical series than iron If iron and tin are in contact with each other, and if both are in contact with moist air, iron corrodes more rapidly than it does when it is alone

Tin is also used to produce many alloys Some of these are listed in the table below, in which the numbers in parentheses refer to the percentages of the metals present in the alloy

Solder	Sn (50), Pb (50)
Pewter	Sn (80), Pb (20)
Type metal	Sn (5), Pb (80), Sb (15)
Rose's metal	Sn (23), Pb (27), Bi (50)

White metal, tinsel, bell metal, Britannia metal, and gun metal are other alloys that contain tin These vary considerably, not only in the percentages of the constituent metals, but sometimes in the number of metals that they contain

6 Chemical Properties

Tin is not attacked by air and moisture at ordinary temperatures, but at higher temperatures it is coated with a layer of oxide When heated in the air above its melting point, it is slowly oxidized, and at high temperatures (1500°–2000°) it burns with a white flame The metal reacts more readily with chlorine and the other halogens than it does with oxygen Dry chlorine converts it into stannic chloride It also combines directly with sulfur when heated with that element It reacts only slowly with dilute hydrochloric acid to form stannous chloride, $SnCl_2$, and hydrogen It reacts more rapidly with concentrated hydrochloric acid It also reacts slowly with dilute sulfuric acid to liberate hydrogen, but it reduces the concentrated acid, liberating sulfur dioxide Dilute nitric acid acts upon tin to form stannous nitrate, $Sn(NO_3)_2$, and at the same time nitrogen is reduced to one of the lower oxides of nitrogen or to ammonia, which forms ammonium nitrate Concentrated nitric acid oxidizes tin very vigorously to the insoluble beta metastannic acid, H_2SnO_3, (better represented, perhaps, as the hydrous oxide, $SnO\ nH_2O$) and liberates nitric oxide or nitrogen dioxide Tin is also attacked by hot solutions of sodium hydroxide and other alkalies, in which it dissolves, forming stannites, such as Na_2SnO_2, and liberating hydrogen This behavior of tin is similar to that of aluminum and zinc, and shows that stannous hydroxide is amphoteric in nature

7 Compounds of Tin

Tin has two valence numbers, 2 and 4 Acting as a metal, it forms, therefore, two series of salts, of which *stannous* chloride, $SnCl_2$, and *stannic* chloride, $SnCl_4$, are typical examples The latter, however, does not show the characteristic properties of a salt to a pronounced degree; in the pure state it does not conduct the electric current, and when dissolved in water, it is highly hydrolyzed The fact that it exists as a liquid under ordinary conditions is also contrary to the general nature of salts and reveals a relationship between stannic chloride and the chlorides of the non-metals, such as carbon tetrachloride Stannic sulfate, $Sn(SO_4)_2$, more closely resembles the true salts than does stannic chloride

Acting as a non-metal, or acid-forming element, tin forms two series of compounds, *stannites* and *stannates* These compounds are salts of stannous acid ($Sn(OH)_2 \longrightarrow H_2SnO_2$) and stannic acid ($Sn(OH)_4 \longrightarrow H_4SnO_4 \longrightarrow H_2SnO_3 + H_2O$), respectively

8 Stannous Oxide, SnO, and Stannous Hydroxide, $Sn(OH)_2$

Stannous oxide is a black or green powder, depending upon the method of production It is prepared by heating stannous hydroxide or stannous oxalate, SnC_2O_4

$$SnC_2O_4 \longrightarrow SnO + CO + CO_2$$

It burns in the air, when it is heated, and forms stannic oxide

Stannous hydroxide cannot be prepared in the pure, dry state When the precipitated hydroxide is heated, it is dehydrated, forming first $(SnO)_2\ H_2O$ and finally the oxide It may be precipitated by adding an alkali hydroxide to a solution of a stannous salt

$$(Sn^{++} + 2\ Cl^-) + 2\ (Na^+\ OH^-) \longrightarrow Sn(OH)_2 \downarrow + 2\ (Na^+ + Cl^-).$$

The precipitate dissolves in an excess of the alkali, forming sodium stannite

$$H_2SnO_2 + 2\ (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (2\ Na^+ + SnO_2^{=}) + 2\ H_2O$$

It also dissolves in acids, forming salts like $SnCl_2$ The hydroxide, therefore, is amphoteric

Like the corresponding compounds of zinc (page 689) and aluminum (page 701) the compound that we have represented above as stannous hydroxide, $Sn(OH)_2$, is probably the hydrous oxide, $SnO \cdot nH_2O$

9 Stannous Chloride, $SnCl_2$

A solution of this salt can be prepared by dissolving tin in concentrated hydrochloric acid The anhydrous salt is prepared by passing hydrogen chloride over the metal When a solution of stannous chloride is evaporated, crystals of $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ form When heated, this hydrate liberates hydrochloric acid by the hydrolysis of $SnCl_2$, which is converted into the basic salt, $Sn(OH)Cl$ Stannous chloride is widely used as a reducing agent, because of the tendency of tin to pass into the quadrivalent condition It reduces mercuric chloride to mercurous chloride (page 692) and ferric chloride to ferrous chloride These and similar reactions are frequently employed in analytical chemistry It is used in dyeing as a mordant, in weighting silk, and in the manufacture of tin-coated metallic articles, such as pins

10 Stannous Sulfide, SnS, and Stannic Sulfide, SnS_2

Stannous sulfide is precipitated as a dark-brown solid when hydrogen sulfide is passed into a solution of a stannous salt

$$(Sn^{++} + 2\,Cl^-) + H_2S \longrightarrow SnS \downarrow + 2\,(H^+ + Cl^-)$$

The precipitate forms in the presence of a moderate excess of HCl, but is readily soluble in concentrated acid It is not soluble in ammonium sulfide, but it does dissolve in ammonium polysulfide It is first oxidized by this reagent to stannic sulfide, which then dissolves to form ammonium thiostannate

$$SnS + (NH_4)_2S_x \longrightarrow (2\,NH_4^+ + SnS_3^=) + (x - 1)\,S \downarrow,$$

or, $$SnS + (NH_4)_2S_x \longrightarrow SnS_2 + (NH_4)_2S + (x - 1)\,S \downarrow,$$

and $$SnS_2 + (2\,NH_4^+ + S^=) \longrightarrow (2\,NH_4^+ + SnS_3^=)$$

These reactions are important in the separation of tin from other metals whose sulfides do not react with ammonium sulfide They show that SnS_2, like SnO_2, is acid-forming in character; that is, the thiostannates are salts of thiostannic acid, H_2SnS_3, which corresponds to stannic acid, H_2SnO_3 Thiostannic acid is not stable Whenever it is produced by the action of acids upon its salts, it immediately decomposes, forming stannic sulfide

$$(2\,NH_4^+ + SnS_3^=) + 2\,(H^+ + Cl^-) \longrightarrow H_2SnS_3 + 2\,(NH_4^+ + Cl^-)$$

$$H_2SnS_3 \longrightarrow SnS_2 + H_2S$$

Stannic sulfide is a yellow solid; it can be precipitated by H_2S from solutions containing the Sn^{+4} ion

11. Stannic Oxide, SnO_2

Stannic oxide is a powder which is white when cold and yellow when hot It is prepared by burning tin or stannous oxide at a high temperature, or by igniting stannic hydroxide If the oxide is strongly heated it becomes inactive and resembles the mineral cassiterite. If prepared at a relatively low temperature, it dissolves in acids and in alkalies It is used in the manufacture of opaque glass and enamels

When ammonium hydroxide is added to a solution of a stannic salt, a jelly resembling silicic acid is produced, instead of the definite compound, $Sn(OH)_4$, that we might expect This substance possesses acidic properties, it is sometimes called metastannic acid and assigned the formula H_2SnO_3 A substance of similar composition is formed when nitric acid acts upon tin (page 710) Both substances are probably hydrous oxides which differ in water content The compound made by precipitation is called *alpha-stannic acid* and that made by the action of nitric acid upon tin is called *beta-stannic acid* The former dissolves readily in dilute acids and alkalies but the latter does not Sodium metastannate, Na_2SnO_3 (or as the formula is frequently written to show the probable extent of hydration, $Na_2Sn(OH)_6$), is used in fireproofing cloth and in weighting silk. Cloth to be fireproofed

is dipped in a solution of sodium stannate and then into a solution of ammonium sulfate. The latter hydrolyzes to liberate hydrogen ions, which react with stannate ions to form stannic acid. The acid is deposited in the cloth and makes it noncombustible.

Like other ions of this kind, the stannate ion probably exists in solution as the hydrated ion, $SnO_3^{=} \cdot 3\ H_2O$ or $Sn(OH)_6^{=}$.

12. Stannic Chloride, $SnCl_4$

We have already mentioned some of the unusual properties of this compound (page 710). It is made by the action of an excess of chlorine upon tin. The anhydrous compound is a liquid which boils at 114° and freezes at −30°. With water it forms a crystalline hydrate, which has the formula $SnCl_4 \cdot 5\ H_2O$. It forms a complex acid with hydrogen chloride, H_2SnCl_6. This substance is called *chlorostannic acid*. The ammonium salt of this acid, $(NH_4)_2SnCl_6$, is used as a mordant in dyeing. Stannic chloride itself is used for a similar purpose and also for weighting silk. These uses depend upon the hydrolysis of the tin compounds and the formation of stannic acid. With alcohol and ammonia, stannic chloride forms compounds that are analogous to the hydrates.

LEAD

13. Occurrence

Lead was produced and used by the Egyptians, Babylonians, and Romans. The symbol, Pb, of the element comes from the Latin name *plumbum*. The most important ore of lead is *galena*, PbS, which is found in association with sulfide minerals of zinc, silver, copper, arsenic, antimony, bismuth, and tin, and with other minerals, such as quartz, fluorite, and barite. *Cerussite*, $PbCO_3$, and *anglesite*, $PbSO_4$, are also of some importance. The United States and Mexico produce approximately one half of the world's supply of lead. Spain, Australia, Canada, and Germany are the other principal producing countries. Most of the lead produced in the United States comes from Missouri, Idaho, and Utah. The world's annual production is about 1,700,000 tons, of which the United States produces 425,000 tons.

14. Metallurgy

The lead ore is crushed, concentrated by flotation, and then roasted in a furnace to remove a part of the sulfur. During the roasting the sulfides of iron, zinc, and copper are changed into oxides. The lead sulfide is partially converted into lead monoxide, PbO, and lead sulfate, $PbSO_4$.

$$3\ PbS + 5\ O_2 \longrightarrow PbSO_4 + 2\ PbO + 2\ SO_2$$

Some of the lead sulfide remains unchanged. This material is then mixed with fresh ore, iron ore (Fe_2O_3), carbon, and limestone, and heated in a small blast furnace. Air is forced in at the bottom of this furnace. The limestone is added as a flux for the silica which is present in the ore. Several reactions occur, but the principal one is the reduction of lead monoxide by carbon or carbon monoxide.

$$PbO + C \longrightarrow Pb + CO$$
$$PbO + CO \longrightarrow Pb + CO_2$$

The carbon also reduces ferric oxide to ferrous oxide.

$$Fe_2O_3 + C \longrightarrow 2\ FeO + CO$$

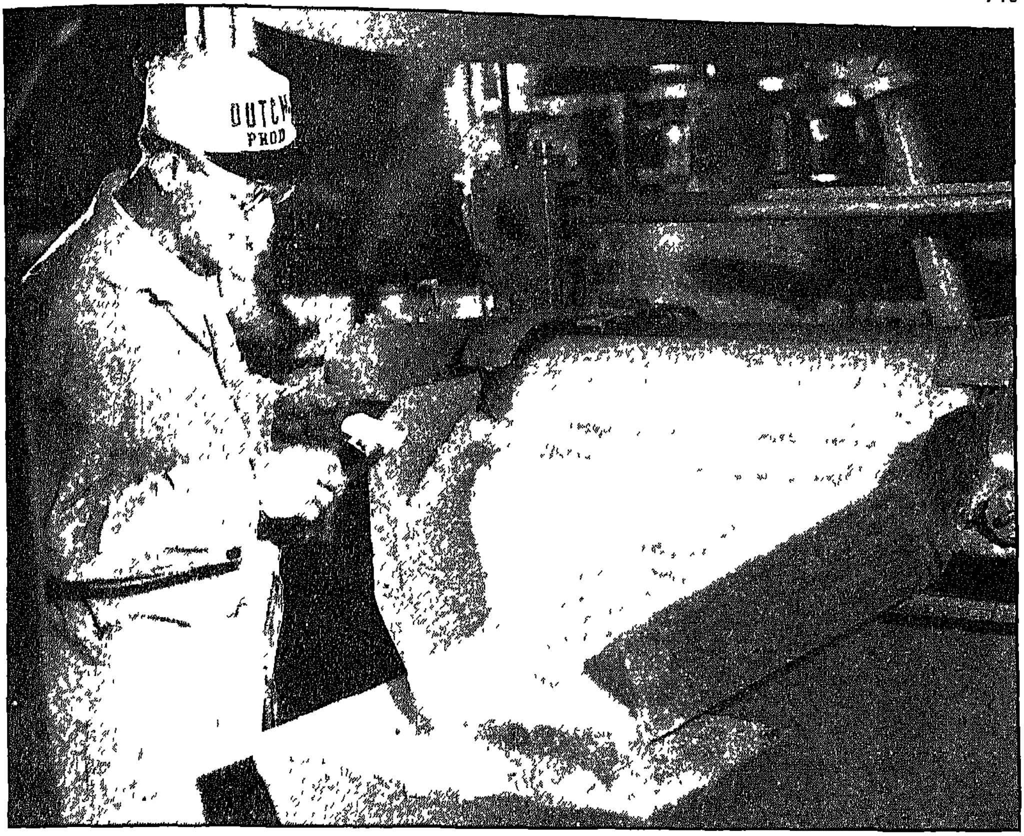
Ferrous oxide aids in the liberation of metallic lead by participating in the following reactions.

$$PbS + FeO + C \longrightarrow FeS + Pb + CO$$
$$PbSO_4 + FeO + 5\ C \longrightarrow FeS + Pb + 5\ CO$$

Some lead is also produced by the interaction of lead sulfide and lead oxide.

$$PbS + 2\ PbO \longrightarrow 3\ Pb + SO_2$$

The lead is drawn off from the blast furnace as lead *bullion*. This contains some silver, gold, bismuth, zinc, copper, arsenic, antimony, and other metals. The remaining products of the furnace are the slag, which is worthless, and a *matte*, which consists of the



Courtesy of National Lead Company

Figure 316 White Lead Paint in Paste Form

sulfides of copper, lead, iron, and other metals The matte is treated again in the blast furnace to recover the lead, silver, and gold which it contains

15. Refining

Lead bullion is hard because it contains alloys of lead with other metals The more easily oxidized metals are separated by melting the bullion in a reverberatory furnace in the presence of air Arsenic, zinc, antimony, copper, and some of the lead are changed to oxides, which float on the melted lead and are removed by skimming The lead is then drawn off and further purified by one of the following methods.

(1) *Parke's Process* The lead is melted with a small amount of zinc, which does not mix with the lead The zinc layer dissolves silver, gold, and copper and floats on the heavier layer of lead When the top layer cools, it forms a crust, which is easily skimmed off The lead must be treated with zinc three or four times to remove the other metals The small amount of zinc that is not removed by skimming is separated from the lead by changing it into the oxide This is accomplished by blowing air and steam into the melted mass

(2) *The Betts Process* This is an electrolytic process of refining Anodes made of the lead bullion are suspended in a bath of fluosilicic acid and lead fluosilicate, $PbSiF_6$ The lead dissolves from the anodes and is deposited on cathodes made of sheets of pure lead The process is very much like the electrolytic refining of copper The anode mud contains silver, gold, and bismuth The more active metals, such as iron and zinc, dissolve but remain in the solution

16. Physical Properties

Lead is a soft, malleable metal. A freshly cut surface is brightly lustrous, but this is soon covered in the air with a coat of dull gray material containing the basic carbonate, lead monoxide, and particles of lead. The metal has a very low tensile strength, a greater density (11.3 g. per cc.) than any other common metal; and a melting point of 327.5°. When heated to a temperature slightly below its melting point it becomes softer and more plastic. In this condition it can be made into lead pipes, wire, and rods. It is only a moderately good conductor of electricity.

17. Uses

Lead has a few properties that make it suitable for a number of uses. It is soft and easily melted, hence it is easily molded and worked. It is not very active chemically, and therefore does not corrode easily and is durable under conditions that cause many of the more active metals to wear away quickly. The use of lead in making the chambers of a sulfuric acid plant has already been mentioned (page 501). It is also used to make pipes and troughs for the conveyance of liquid wastes, traps for sinks, and so on. It is sometimes used as a lining in pipes, tanks, sinks, and other apparatus and containers whose outside walls are made of less resistant metals. It is utilized as a covering or sheath for telephone and other electrical cables, to make the plates of storage batteries, in the manufacture of white lead and other compounds of lead; and in the production of many alloys, some of which are pewter, shot, solder, type metal, and fuse metal.

18. Chemical Properties

Lead is directly above hydrogen in the electromotive series. This means that it is a slightly active metal. Its activity in reactions with most reagents is further decreased, because the compounds formed in these reactions are insoluble and act as protective coverings for the metal. A freshly cut surface tarnishes rapidly in the air because of the formation of a thin coat of the oxide and basic carbonate. It does not react noticeably with cold water and only very slightly with hot water. When lead pipes are used for the conveyance of hard water, the pipes become coated with a layer of lead carbonate and lead sulfate. If soft water which contains dissolved oxygen flows through the pipe, lead hydroxide, $Pb(OH)_2$, is formed. The hydroxide is somewhat soluble in water and, like all lead compounds, is poisonous; for this reason, lead pipes are not suitable for the conveyance of drinking water. Hydrochloric acid attacks lead only slightly, and dilute sulfuric acid has still less effect. The action of both acids is retarded by the formation of insoluble compounds. Sulfuric acid solutions containing more than 77 per cent of H_2SO_4 act upon lead more rapidly than the dilute acid, since lead sulfate is more soluble in concentrated sulfuric acid and therefore does not protect the metal. Nitric acid dissolves lead, forming lead nitrate and liberating nitric oxide or nitrogen dioxide (cf. copper, page 484). Many of the weak acids, such as hydrosulfuric, carbonic, and acetic, act upon the metal.

The most familiar compounds of lead are those in which the metal is bivalent. The hydroxide, $Pb(OH)_2$, is amphoteric, but it is more basic than acid, and hence lead is more likely to be found as Pb^{++} than as $PbO_2^{=}$ ion. The bivalent salts of lead, if soluble, are moderately hydrolyzed in solution. Basic salts are often produced as a result of hydrolysis. Lead also forms a series of compounds in which it acts as a quadrivalent element. Among these are lead dioxide, PbO_2, and salts corresponding to $Pb(OH)_4$, or H_2PbO_3, which act as an acid. All soluble lead compounds are poisonous. They act as accumulative poisons, since their elimination, through the kidneys, is very slow. Great care is exercised to prevent lead poisoning in the industries which involve the use of lead or its compounds. Poisoning

may result from the entrance of lead into the body through the mouth or nostrils as dust in the air that is breathed

19 Oxides and Hydroxides of Lead

Lead monoxide, PbO, occurs in two crystalline forms, one red and one yellow in color The latter is called *massicot* The commercial form called *litharge* is buff, because it contains some red lead It may be produced by heating lead in the air, but the commercial product is made, largely, during the refining of lead and silver It is used in making lead glass, in manufacturing rubber goods, storage batteries, glazes for pottery, and paints It is used as a "drier" for linseed oil in paints, where it probably acts as a catalyst for the reaction in which linseed oil absorbs oxygen from the air and is oxidized to a hard film A mixture of litharge and glycerine is used by plumbers as a rapidly hardening cement

Lead dioxide, PbO_2, may be produced as a deposit on the anode when acid solutions of lead salts are electrolyzed (Review the section on the Storage Battery, page 638) It may also be produced by the action of vigorous oxidizing agents — such as chlorine, sodium hypochlorite, bleaching powder, or calcium hypochlorite — upon lead hydroxide or sodium plumbite, Na_2PbO_2

$$(Pb^{++} + 2\,Cl^-) + 2\,(Na^+ + OH^-) \longrightarrow 2\,(Na^+ + Cl^-) + Pb(OH)_2 \downarrow$$

$$Pb(OH)_2 + (Na^+ + ClO^-) \longrightarrow PbO_2 \downarrow + H_2O + (Na^+ + Cl^-)$$

$$\text{or,}\quad PbO_2^{=} + ClO^- + H_2O \longrightarrow PbO_2 \downarrow + Cl^- + 2\,OH^-$$

Lead dioxide is also produced by the action of nitric acid upon red lead, Pb_3O_4

$$Pb_3O_4 + 4\,(H^+ + NO_3^-) \longrightarrow PbO_2 + 2\,H_2O + 2\,(Pb^{++} + 2\,NO_3^-).$$

It is a brown powder It is a very good oxidizing agent, and most of its uses depend upon this property It is used in storage batteries, in making the "striking" surface on boxes of safety matches, and in many reactions involving oxidation, such as the preparation of potassium permanganate from manganese dioxide, or the liberation of chlorine from hydrochloric acid

Lead monoxide and the corresponding hydroxide, $Pb(OH)_2$, which is precipitated when an alkali is added to a solution of a lead salt, are soluble in acids and in bases *Plumbous* salts, such as $PbCl_2$, are formed with acids, and *plumbites* are formed in solutions of bases

$$H_2PbO_2 + 2\,(Na^+ + OH^-) \longrightarrow (2\,Na^+ + PbO_2^{=}) + 2\,H_2O$$

As compared with stannous hydroxide, $Pb(OH)_2$ is a slightly stronger base.

Lead dioxide dissolves slightly in concentrated solutions of alkalies, forming *plumbates*, as Na_2PbO_3, or $Na_2Pb(OH)_6$ Toward acids, the dioxide is almost inert as regards basic properties It reacts slowly with nitric acid, but lead is reduced to the divalent state, and oxygen is liberated in the reaction Under ordinary conditions, it oxidizes hydrochloric acid to liberate chlorine, but a liquid lead tetrachloride may be formed at very low temperatures In glacial acetic acid the dioxide dissolves to form lead tetra-acetate, $Pb(C_2H_3O_2)_4$, which is completely hydrolyzed by water

20 Red Lead, Pb_3O_4

Red lead, or *minium*, is not an oxide but a compound of two lead oxides, PbO and PbO_2 This compound, Pb_2PbO_4, may be called *plumbous plumbate* (2 PbO PbO_2). It is a red powder and is produced by heating the monoxide in the air at temperatures between 450° and 500° It is used in glass-making and as a paint pigment, especially in paint applied as the first coat for structural iron and steel This paint is very effective in protecting the metal against corrosion Mixed with linseed oil, it makes a good seal for joints in pipe lines

The so-called lead trioxide, Pb_2O_3, is also a salt, $PbPbO_3$ This compound is the metaplumbate, while red lead is the orthoplumbate The former corresponds to metaplumbic acid, $HPbO_3$, and the latter to orthoplumbic acid, $H_4PbO_4(Pb(OH)_4)$

21. Lead Nitrate, $Pb(NO_3)_2$

This is the salt of lead which is commonly employed in the laboratory to prepare solutions of the plumbous ion, Pb^{++} It is prepared by the action of nitric acid upon lead or lead monoxide It is used as a mordant, in matches, and in the preparation of other lead compounds When the crystals of the salt are heated, lead monoxide is produced by decomposition It is soluble in water, but hydrolysis produces a slightly soluble basic nitrate, except in the presence of an excess of acid

22. Lead Acetate, $Pb(C_2H_3O_2)_2$

Lead monoxide dissolves in acetic acid to form plumbous acetate, which crystallizes as the hydrate, $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3\,H_2O$ This salt of lead has a sweet taste and is called *sugar of lead* It is used in preparing ointments for the treatment of certain skin diseases and in the dyeing and printing of cloth It is very poisonous

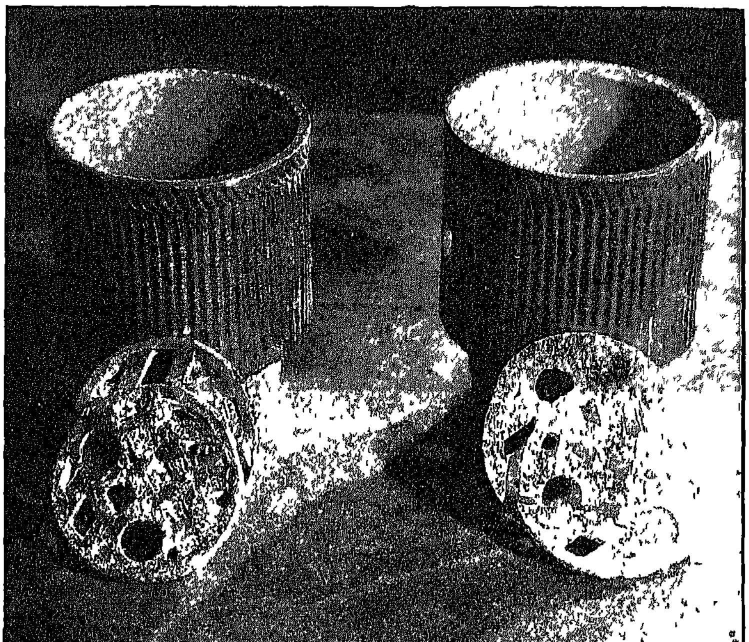
23. Lead Halides

The halides of lead, of which lead chloride is the most familiar, are prepared by the action of the hydro-halogen acids upon lead monoxide or by precipitation reactions between plumbous ion and the halide ions They are slightly soluble in cold water and somewhat more soluble in hot water When their hot saturated solutions are cooled, the chloride and bromide separate as gleaming white crystals, and the iodide forms bright golden-yellow spangles

In the detection of lead in a solution which contains other metals, lead chloride is precipitated along with the chlorides of silver and mercury (-ous) by the addition of a soluble chloride. The lead chloride of the residue, which is separated by filtration from the solution containing other metals, is then removed by dissolving it in hot water, in which silver and mercurous chlorides do not dissolve appreciably The lead ion may then be detected in the solution obtained by washing the residue with hot water by adding sodium or potassium chromate, which precipitates the lead as lead chromate, $PbCrO_4$

24 Paints, White Lead

This substance is the basic carbonate of lead, $Pb(OH)_2 \cdot 2\,PbCO_3$ It is best known as a substance used to provide the *body* of paints Paints are made by grinding an insoluble, heavy, durable substance in linseed oil, hemp oil, or tung oil The body must



Courtesy of National Lead Company

Figure 317 Pots and Lead Buckles Used in Making White Lead
Buckles before and after corrosion are shown.

possess good "hiding" power in covering the surface to which the paint is applied White lead is one of the most widely used substances for this purpose, but lithopone and titanium dioxide are also used Coloring materials are added to form paints of the desired color or shade, these are called *pigments*

Many paints also contain certain fillers, such as calcium or barium sulfate, kaolin, or calcium carbonate These substances, if used in excess, lower the durability of paints, but when added in carefully calculated proportions lower the cost and at the same time make the paint spread more easily

The oil used in paints must dry, or harden, when exposed to the air, to form a durable, flexible coating on the painted surface The drying process involves oxidation, which is accelerated by heating the oil with *dryers*, such as the oxides of lead and manganese

White lead is usually made by the *Carter* or by the *Old Dutch* process The latter has been used for several centuries In this process the lead is cast in the form of thin, perforated disks, called "buckles" These disks are stacked in earthenware vessels containing a shallow layer of dilute acetic acid The vessels are stacked in tiers in a large room and covered with spent tanbark, which ferments, liberating carbon dioxide and producing heat, which vaporizes the acetic acid White lead is produced by the action of acetic acid vapor, carbon dioxide, water, and oxygen upon the lead The process requires three or four months for completion We may think of the following equations as representing the changes which occur, although the exact nature of the reactions is unknown

$$4\ Pb + 8\ HAc + 2\ O_2 \longrightarrow Pb(C_2H_3O_2)_2 + 4\ H_2O$$

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + HOH \longrightarrow Pb(OH)(C_2H_3O_2) + HC_2H_3O_2$$

$$3\ Pb(OH)(C_2H_3O_2) + 2\ H_2CO_3 \longrightarrow 2\ PbCO_3\ Pb(OH)_2 + 3\ HC_2H_3O_2 + H_2O$$

The Carter process produces white lead more rapidly than the Old Dutch process Melted lead is atomized by a blast of compressed air. This finely divided material is then placed in revolving wooden drums, which also contain acetic acid and carbon dioxide The reactions are completed in about two weeks White lead is also manufactured by an electrolytic process The cell consists of two parts, separated by a porous diaphragm; one part contains a solution of sodium carbonate and an iron cathode; the other contains sodium acetate, acetic acid, and a lead anode Lead ions are set free at the anode, by the action of acetic acid upon the metal, and move toward the cathode, near this electrode, they react with hydroxyl and carbonate ions to form basic lead carbonate or white lead

The United States produces about 200,000 tons of white lead annually

25. Other Compounds of Lead

Lead chromate, $PbCrO_4$, is used as a yellow paint pigment, which is called *chrome yellow* *Lead sulfate*, $PbSO_4$, is an insoluble salt of lead It is produced by adding a soluble sulfate to a solution of a lead salt Precipitated lead sulfate is used to some extent as a paint pigment *Sublimed white lead* is a mixture of lead sulfate and lead monoxide It is produced by heating galena and is used as a pigment *Lead arsenate*, $Pb_3(AsO_4)_2$, is a white, slightly soluble salt It is prepared by mixing solutions of lead acetate and sodium arsenate, and is used as an insecticide *Lead sulfide*, PbS, is one of the very slightly soluble sulfides, it is precipitated by hydrogen sulfide from solutions containing the lead ion in the presence of moderate concentrations of hydrochloric acid In qualitative analysis it is precipitated, therefore, in the group that contains copper and mercury *Lead tetraethyl*, $Pb(C_2H_5)_4$, is used in making "ethyl" gasoline. It is made by treating an alloy of sodium and lead with ethyl bromide

OTHER ELEMENTS OF GROUP FOUR

26. Germanium

This element is a grayish-white, brittle, durable, metallic substance. It melts at 958° and has a density of 5 36 g. per cc It

occurs in small amounts in the sulfide ores of several of the metals, but it is usually produced as a by-product of the refining of zinc Like tin and lead, it forms two oxides, GeO and GeO_2, both of these are amphoteric The metal is produced by reducing the oxide with carbon. In many of its compounds germanium resembles carbon and silicon; but it differs from these elements in forming some compounds in which a more definitely metallic character is revealed. Thus, its tetrachloride, $GeCl_4$, is volatile like CCl_4, and it also forms a compound $GeHCl_3$, which is analogous to chloroform Sodium germanate, Na_2GeO_3, is analogous to sodium carbonate or sodium silicate On the other hand, GeO dissolves in acids to form divalent germanium compounds of a salt-like character In this respect the element is unlike carbon.

27 Thorium

This element is the only member of the A division of group four that is strictly metallic It occurs in the mineral *thorite*, $ThSiO_4$, and in monazite sand (page 706). The latter is the commercial source of the compounds of thorium. The sand contains amounts of thorium oxide that vary from 1 up to 15 or 20 per cent This oxide is extracted for the preparation of Welsbach gas mantles (page 574) The metal can be prepared by the reduction of the oxide with an alloy of the rare-earth metals called misch metal (page 706) It is heavy and melts at 1850°. In many respects it resembles platinum. In its compounds thorium acts as a metal and displays a valence of 4 (positive) The hydroxide, $Th(OH)_4$, dissolves in acids to form salts, such as $ThCl_4$, $Th(NO_3)_4$, and $Th_3(PO_4)_4$ It also forms basic salts such as $ThOCO_3$, double salts such as $KNO_3 \cdot Th(NO_3)_4 \cdot 9\ H_2O$, and complexes, of which K_2ThF_6 is an example The radioactivity of thorium has been mentioned in connection with the general treatment of radioactivity in Chapter 17

Review Exercises

1 Describe the methods used in the production of tin from cassiterite
2. How is tin recovered from tin plate scrap or waste, such as tin cans?
3 How does stannic chloride differ from ordinary salts, such as sodium chloride?
4 Why does stannic sulfide dissolve in a solution of ammonium sulfide? Why does stannous sulfide dissolve in ammonium polysulfide but not in ammonium sulfide?
5 Write equations to show the reactions which occur when tin is treated with a boiling solution of (*a*) HNO_3 and (*b*) NaOH
6 How can stannous chloride be prepared from (*a*) tin and (*b*) stannic chloride?
7 In what way is tin less effective than zinc in protecting the surface of iron?
8 Explain the meaning of the term *tin disease*
9 Suggest chemical reactions which could be used to distinguish between tin and lead.
10 What is one objection to the use of white lead in paints?
11 Outline the essential steps in the production of lead from galena
12 Identify lead bullion, chrome yellow, red lead, sugar of lead, and white lead.
13 Describe the Old Dutch process for the manufacture of white lead
14 Make a list of representative compounds of lead and tin
15 Enumerate the uses of tin, lead, thorium, and titanium and their compounds.
16 Why does dilute sulfuric acid have little effect upon lead?
17 A sample of pure white lead evolved 100 ml (standard) of carbon dioxide when it was treated with an acid What was the weight of the sample?
18 A solution containing mercuric chloride was treated with sufficient stannous chloride to completely reduce the mercuric ion to metallic mercury If the mercury resulting from the reaction weighed 1 4 g and the volume of the solution was 400 ml, what was the concentration of the mercuric chloride in the solution?
19 The iron in a sample of iron ore weighing 10 g was completely converted into ferric chloride,

$FeCl_3$, which then was reduced to $FeCl_2$ by $SnCl_2$ If 1 5 g of $SnCl_2$ was used, what was the percentage of iron in the ore?

20 What weight of $PbSO_4$ can be produced by the oxidation of 100 g of PbS?

21. A sample of PbO weighing 100 g is first converted into red lead and then into PbO_2 with the help of nitric acid What weight of PbO_2 can be produced?

References for Further Reading

Howe, H E, *Chemistry in Industry*, chap VII, vol. II.

Mantell, C L, *Tin* New York Reinhold Publishing Company, 1929

Lead *Ind and Eng Chem*, **23**, 108 (1931), **27**, 1133 (1935), **31**, 1439 (1939)

Paint *J. Chem Ed*, **5**, 515, 682, 836 (1928), **10**, 529 (1933), **11**, 487 (1934)

Tin *Ind. and Eng Chem*, **23**, 1113 (1931), **32**, 1162 (1940), *Chem and Met. Eng.*, **19**, 526 (1918)

Tin Plate *Ind and Eng Chem*, **15**, 423 (1923), Detinning *Chem and Met. Eng.*, **32**, 40 (1925)

White Lead and Paints *J Chem Ed*, **2**, 1151 (1925), **7**, 515, 682 (1930)

46

THE METALS OF GROUPS FIVE, SIX, AND SEVEN

1 Introduction

The elements of Division A of the fifth group of the periodic classification are metals These are vanadium, columbium, and tantalum Arsenic and antimony, which have certain metallic characteristics, and bismuth, which is a metal, have been discussed in another chapter (page 519) Group six contains chromium, molybdenum, tungsten, and uranium as its representatives among the metals, all of these are in Division A of this group. The A Division of group seven contains manganese, masurium, and rhenium Manganese is the only one of these metals that is will known. The two others have only recently been discovered and very little definite information is known about them at this time

VANADIUM

This element was discovered in 1830 It occurs as *vanadinite*, $3\ Pb_3(VO_4)_2\ PbCl_2$; *carnotite*, $2\ K_2O\ 2\ UO_3\ V_2O_5\ 3\ H_2O$, *roscoelite*, a vanadium bearing mica, *patronite*, a complex sulfide, and *pucherite*, $BiVO_4$ The principal producing localities are in Peru, Africa, Mexico, and in Arizona, Colorado, and Utah

The metal is difficult to prepare because of its tendency to combine with carbon, nitrogen, and other elements It can be prepared by reducing the oxide with misch metal, or by reducing VCl_2 with hydrogen Commercially, the alloy with iron, which is called *ferrovanadium*, is produced instead of the pure metal This alloy is used in the steel industry to produce vanadium steel It is made by reducing the oxides of iron and vanadium with carbon Vanadium steel has a high tensile strength and great resistance to shock and vibration. It is used in high-speed tools, in many automobile parts, as car wheels, and in locomotives

2 Properties and Compounds

Metallic vanadium is silver-white in color, hard, brittle, and crystalline It is converted into the oxides, VO_2 and V_2O_5, when it is heated in air or in oxygen, and with chlorine and bromine it forms VCl_4 and VBr_3 It reacts, at high temperatures, with carbon to form the carbide, VC, with nitrogen to form the nitride, VN, and with sulfur to form the sulfides, VS_2 and V_2S_5 It dissolves in concentrated acids to form vanadous or vanadic salts and in alkalies to form vanadates, such as $NaVO_3$ or Na_3VO_4 The metal forms four oxides VO, V_2O_3, VO_2, and V_2O_5 The monoxide is basic, forming salts, such as *vanadous sulfate*, VSO_4, or *vanadium dichloride*, VCl_2 These salts are violet in color The trioxide, V_2O_3, or the corresponding hydroxide, dissolves in acids to form solutions of vanadic salts, of which VCl_3 is an example These salts are green The dioxide, VO_2, dissolves in solutions of sodium, potassium, or ammonium hydroxide to form *vanadites*, which are black salts of vanadous acid, $H_2V_4O_9$ ($4\ H_4VO_4 - 7\ H_2O \longrightarrow H_2V_4O_9$) It also dissolves in acids, forming blue *vanadyl* salts, of which $VOCl_2$ and $VOSO_4$ are typical The pentoxide, V_2O_5, forms salts of three vanadic acids $NaVO_3$, *sodium metavanadate*, $Na_4V_2O_7$, *sodium pyrovanadate*, and Na_3VO_4, *sodium orthovanadate* *Pervanadyl* salts are also known Pervanadyl fluoride, for example, is VOF_3 and the corresponding sulfate is

$(VO)_2(SO_4)_3$ These are prepared when concentrated acids act upon the pentoxide. With hydrochloric acid, the pentoxide acts as an oxidizing agent, liberating chlorine Orthovanadic acid and the vanadates are yellow in color The pervanadyl salts are usually red or reddish-brown substances

COLUMBIUM

This element (sometimes called niobium) is found in small deposits in many localities The principal mineral is *columbite*, which contains $Fe(CbO_3)_2$ It also occurs in other minerals which contain tantalum, titanium, and the rare-earths The metal is used in making stainless steel and in a few alloys which are used in making jewelry Ferrocolumbium, made by reducing columbite with carbon, is used to make stainless steel The element forms four oxides which correspond to the four oxides of vanadium Its best known compounds are the columbates, which are salts of *ortho*, *meta*, or *pyro columbic acid*, salts of *fluocolumbic acid*, H_2CbF_7, chlorides, $CbCl_5$ and $CbCl_3$, and oxy-salts, such as $CbOCl_3$. These are closely related in properties to the corresponding compounds of vanadium The metal is prepared by the electrolysis of the fused double fluoride of columbium and potassium, K_2CbF_7

TANTALUM

This metal occurs in *tantalite*, which is essentially $Fe(TaO_3)_2$, and in minerals that also contain columbium. The metal, which is prepared by the electrolysis of fused potassium tantalum fluoride, K_2TaF_7, or reduction methods in the same manner as vanadium, is hard but ductile, has a density of 16 6, and melts at about 1800° It is extremely resistant to all reagents, except strong alkalies and hydrofluoric acid, at ordinary temperatures. Before being displaced by tungsten, which is more easily prepared and has a higher melting point, it was used to make the filaments of electric lamps It readily adsorbs gases, and for this reason is used to remove traces of gases in radio tubes. It is also used in making electrodes for current rectifiers, in the manufacture of surgical instruments, as electrodes in radio tubes, and as a substitute for platinum in making articles and utensils which are used in the laboratory

At a red heat the metal burns in the air to form the pentoxide, Ta_2O_5. This oxide reacts when fused with alkali hydroxides to form *tantalates*, of which $Na_8Ta_6O_{19}$ is an example Metatantalates, such as $NaTaO_3$, are also known and the corresponding acid, $HTaO_3$, is an insoluble, fairly stable compound The metal reacts with fluorine, chlorine, and bromine to form penta-halides, $TaCl_5$, TaF_5, and $TaBr_5$ These are hydrolyzed completely by water, forming a precipitate of $HTaO_3$ Salts of *fluotantalic acid*, H_2TaF_7, are also known

CHROMIUM

3. Occurrence

This element is the most abundant metal of group six Its most important ore is *chromite*, $Fe(CrO_2)_2$ It also occurs in small amounts with aluminum in igneous rocks, as the mineral *crocoite*, $PbCrO_4$, and in some precious stones (page 702) About one half of the world's supply of chromite comes from Rhodesia Russia, New Caledonia, India, Cuba, Greece, and Turkey produce smaller amounts The mineral occurs in the United States in Montana, Tennessee, Arkansas, Georgia, Oregon, and California Until about 1875, Maryland and Pennsylvania supplied most of the world's supply of chromite, but at the present time much of the ore used in the United States is imported Our normal yearly requirement is 250,000 to 300,000 tons

4 Metallurgy

To prepare compounds of chromium, chromite ore is fused with sodium carbonate in the presence of air The iron is oxidized to Fe_2O_3 and the chromium is converted into sodium chromate, which is dissolved in water and recovered by evaporation Other compounds of the element may be prepared from this product When chromite is reduced by

carbon in an electric furnace, an alloy of chromium and iron, called *ferrochrome*, is produced. This is used in making chromium steels. The pure metal can be prepared by reducing the oxide, Cr_2O_3, with aluminium by the Goldschmidt process. The metal may also be deposited electrolytically on iron or copper cathodes from a solution containing chromic acid and sulfate, phosphate, or borate ions. During recent years chromium plating for radiators and other parts of automobiles, plates for engraving, bathroom fixtures, tableware, and other articles has become more popular than nickel plating. To secure dense deposits of chromium, the article is first plated with copper, then with nickel, and finally with chromium.

5 Physical Properties and Uses

Chromium is a very hard, crystalline, silvery-white metal. It melts at 1615°. It is used to electroplate many articles made of other metals because of its resistance to corrosion, its hardness, and its lasting bright luster, which resembles the color of platinum. It is also used to make several alloys. The most important of these are the chromium steels, which are made by adding ferrochromium to melted steels. These steels contain from 1 up to 20 per cent of chromium. They are hard, strong, and tough, and resistant to corrosion and tarnishing. Such steels are used to make bearings, valves, cutlery, armor plate, shells, safes, bank vaults, and high-speed tools. Stainless steel, which is used in making cutlery, contains 12 to 14 per cent of chromium. Stainless iron contains 16 per cent or more of chromium; it is used in nitric acid plants because of its great resistance to corrosion by that acid. Alloys of iron with chromium and nickel are used in apparatus that must withstand corrosive action in the chemical manufacturing industries. Almost all alloy steels contain some chromium in addition to nickel, vanadium, tungsten, or other metals. *Nichrome* (nickel, chromium, and iron) and *chromel* (nickel and chromium) are used in the form of wire as electrical resistance in making the heating units of small electrical furnaces and small heaters. *Stellite*, which is used in making cutting tools, contains chromium, tungsten, and cobalt. *Illium* is an alloy made of chromium, nickel, iron, copper, aluminum, molybdenum, silicon, and manganese. It is sometimes used as a substitute for platinum.

6 Chemical Properties

Chromium does not tarnish in the air at ordinary temperatures, but it burns, when heated to a high temperature, producing the oxide, Cr_2O_3. When heated to redness it liberates hydrogen from steam. When placed in acids the behavior of the metal varies, depending upon its previous treatment or method of production. Like iron and many other metals it has an *active* and a *passive* state. Nothing of a definite nature is known concerning the difference between these two states. Chromium produced by the Goldschmidt process, or after it has been dipped in concentrated nitric acid or chromic acid, or exposed to the air for some time, is passive. In this state, the metal does not react with nitric, hydrochloric, or sulfuric acid, and does not displace other metals that lie below it in the electrochemical series from solutions of their salts. The passive state is not permanent. It may be changed to the normal, active condition by standing in solutions of the acids, by heat, or even by a shock or jar. The passive state may be due to a film of oxide on the surface of the metal, to different allotropic modifications, or to the production of a strain of some kind that renders the atoms on the surface inactive. The active metal dissolves in the non-oxidizing acids to produce chromous salts and to liberate hydrogen.

$$2\,(H^+ + Cl^-) + Cr \longrightarrow (Cr^{++} + 2\,Cl^-) + H_2$$

Chromium lies between zinc and cadmium in the electrochemical series.

The valence number of chromium in its compounds is 2, 3, or 6. In its divalent state,

the element is basic, in the trivalent state amphoteric, and in the hexavalent state acidic The oxides, hydroxides, acids, and typical salts are shown in Table 43

7. Chromous Compounds, Cr^{++}

Chromous hydroxide, $Cr(OH)_2$, is basic It is readily oxidized in the air. Solutions of the chromous salts are prepared by dissolving the metal in acids or by reducing solutions of chromic salts with chromium or zinc

$$2\ (Cr^{+++} + 3\ Cl^-) + Cr \longrightarrow 3\ (Cr^{++} + 2\ Cl^-).$$

Chromous compounds resemble those of divalent iron They are very active reducing agents and are oxidized readily in the air Because of this difficulty in preserving them in the pure state, they are of little practical importance

8. Chromic Compounds, Cr^{+++} and CrO_2^-

The oxide, Cr_2O_3, and the corresponding hydroxide, $Cr(OH)_3$, are amphoteric The hydroxide is produced by adding an alkali hydroxide to a solution of a chromic salt, such as $CrCl_3$. The oxide is formed when the metal is heated in the air, when a dichromate is heated with sulfur,

$$Na_2Cr_2O_7 + S \longrightarrow Na_2SO_4 + Cr_2O_3,$$

or, simply, by heating ammonium dichromate

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow N_2 + 4\ H_2O + Cr_2O_3$$

It is the most stable of the three oxides It has a green color and is used as the pigment called *chrome green* It is also used to color glass and ceramics, to which it imparts a green or blue color It also has some use as a catalyst

When the hydroxide is prepared by precipitation it is a light blue gelatinous substance which resembles aluminum hydroxide (page 701) The precipitate is really a hydrous oxide and is sometimes assigned the formula, $Cr(OH)_3(H_2O)_3$ In writing equations to show its reactions with acids and bases we shall follow, however, the usual practice of considering the compound as the normal hydroxide, $Cr(OH)_3$

Chromic hydroxide dissolves in acids to form solutions of chromic salts

$$Cr(OH)_3 + 3\ (H^+ + Cl^-) \longrightarrow (Cr^{+++} + 3\ Cl^-) + 3\ H_2O$$

It also dissolves in alkali hydroxides to form chromites, and similar compounds are formed when Cr_2O_3 is fused with the oxides of metals

$$H_3CrO_3 + 3\ (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (3\ Na^+ + CrO_3^{-3}) + 3\ H_2O, \quad \text{or}$$

$$HCrO_2 + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow (Na^+ + CrO_2^-) + H_2O$$

$$CaO + Cr_2O_3 \longrightarrow Ca(CrO_2)_2$$

The hydroxide is precipitated again when solutions of the alkali hydroxide in which it has dissolved are boiled The reprecipitated

TABLE 43

The Compounds of Chromium

Oxide	Hydroxide	Properties of hydroxide	Salts	Color of the ions
CrO	$Cr(OH)_2$	basic	$CrCl_2$, chromous chloride	blue
Cr_2O_3	$Cr(OH)_3$	basic	$CrCl_3$, chromic chloride	green-violet
	or H_3CrO_3 or $HCrO_2$	acidic	$NaCrO_2$, sodium chromite	green-black
CrO_3	H_2CrO_4	acidic	Na_2CrO_4, sodium chromate	yellow
	or $H_2Cr_2O_7$	acidic	$Na_2Cr_2O_7$, sodium dichromate	red

compound is pale green in color and is a less completely hydrated oxide than the original precipitate

Chromite, the principal ore of chromium, is ferrous chromite, $Fe(CrO_2)_2$ Other chromites exist naturally

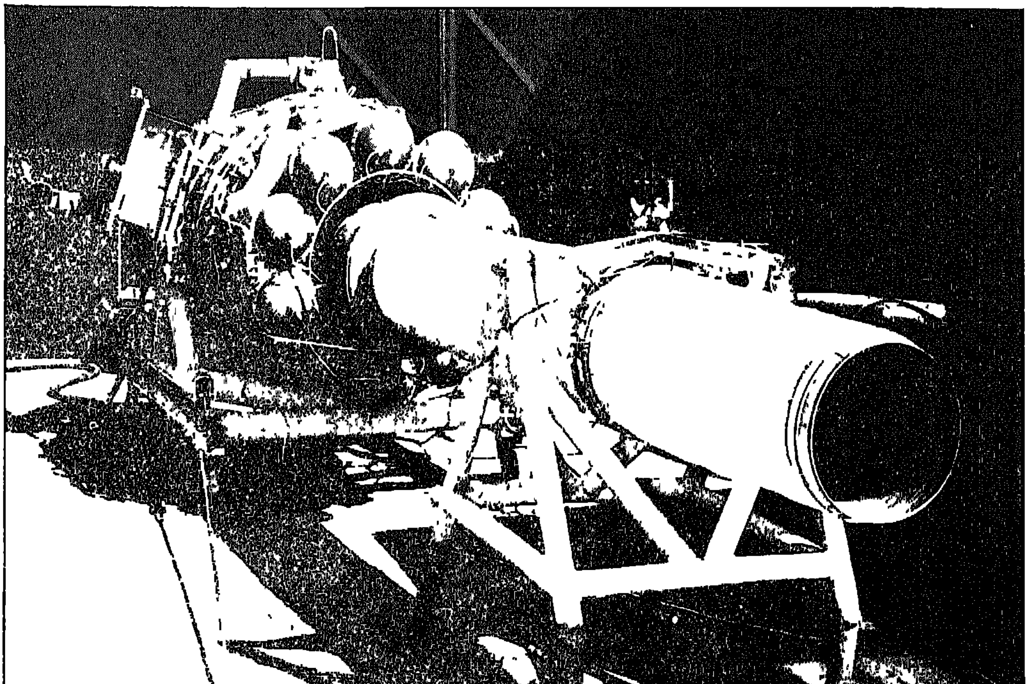
Chromic chloride, $CrCl_3$, and chromic sulfate, $Cr_2(SO_4)_3$, are the best known salts of trivalent chromium Solutions of the chloride are either violet or green in color When the chloride is dissolved in water to form dilute solutions, the chromic ion appears to combine with six molecules of water to form the violet colored ion, $Cr(H_2O)_6^{+++}$, and the solution contains the corresponding chloride $Cr(H_2O)_6Cl_3$ All of the chloride ion may be precipitated from this solution by the addition of silver nitrate In more concentrated solutions, and after standing for some time, this compound is transformed into $Cr(H_2O)_4Cl_2^+$, which is green The complete compound in this solution is $Cr(H_2O)_4Cl_2^+Cl^-$ This formula is indicated by the fact that silver nitrate precipitates only one third of the chlorine atoms in the solution as silver chloride This behavior indicates that two of the chlorine atoms of the compound are not present in the solution as chloride ions but are attached to the chromium atom as portions of a complex, slightly ionized ion Chromium also forms similar complex ions with ammonia and with several radicals, such as CNS^- and CN^-

Chromic sulfate, too, exists in violet and green modifications When it is dissolved in a solution that also contains potassium sulfate, red or ruby crystals of potassium chrome alum, $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, form upon evaporation of the water This substance is used in tanning leather

9. Chromic Acid and the Chromates

Salts of chromic acid, H_2CrO_4, are produced by heating a chromite, chromic oxide, or chromic salts, with an alkali hydroxide or carbonate in the presence of air The oxidation of sodium chromite is shown by the following equation

$$4\,NaOH + 4\,NaCrO_2 + 3\,O_2 \longrightarrow 4\,Na_2CrO_4 + 2\,H_2O$$



Courtesy of The International Nickel Company, Inc

Figure 318 Stainless Steel Containing Chromium and Nickel is Used in Jet Engines

The alloy is used in the combustion chambers, tail pipe, and wrappings of this Navy fighter plane engine

The trioxide, CrO_3, is produced as scarlet needle-like crystals, when sulfuric acid is added to a concentrated solution of potassium dichromate, $K_2Cr_2O_7$

$$(2\,K^+ + Cr_2O_7^=) + (2\,H^+ + SO_4^=) \longrightarrow (2\,K^+ + SO_4^=) + H_2Cr_2O_7$$
$$H_2Cr_2O_7 \longrightarrow H_2O + 2\,CrO_3.$$

Free chromic acid cannot be prepared. It loses water forming dichromic acid

$$2\,H_2CrO_4 \longrightarrow H_2O + H_2Cr_2O_7$$

The dichromic acid, in turn, loses water and forms the anhydride as shown above

When dilute sulfuric acid, or another acid, is added to a yellow solution of potassium chromate, the color changes to red or orange, and upon evaporation, crystals of potassium dichromate separate

$$2\,(2\,K^+ + CrO_4^=) + 2\,(H^+ + SO_4^=) \rightleftharpoons (2\,K^+ + SO_4^=) + H_2O + (2\,K^+ + Cr_2O_7^=).$$

The dichromate is converted again into the chromate when it is treated with potassium hydroxide This behavior indicates that in solution the chromate ion, $CrO_4^=$, and the dichromate ion, $Cr_2O_7^=$, are in equilibrium, and that this equilibrium may be shifted in one direction by the addition of hydroxyl ion and in the other direction by the addition of hydrogen ion The equilibrium is also indicated by the precipitation of $BaCrO_4$, when barium chloride is added to a solution containing potassium dichromate, provided that the hydrogen ion concentration of the solution is not very great

A mixture of sodium dichromate and sulfuric acid is used as a cleaning solution for glass and porcelain ware in the laboratory The dichromates are used as oxidizing agents in many reactions They are also used in tanning leather, the dichromate is first reduced to a compound of trivalent chromium, and the chromic hydroxide which is formed by hydrolysis reacts with the nitrogenous substances in hides to make a permanent leather that does not decay Dichromates are also used in photography Lead chromate, $PbCrO_4$, and barium chromate, $BaCrO_4$, are used as yellow pigments

When heated with sodium chloride and concentrated sulfuric acid, a dichromate forms a volatile, dark red liquid called *chromyl chloride*, CrO_2Cl_2 This reaction is used to detect chlorine The addition of hydrogen peroxide to an acid solution of a chromate forms a blue substance, which may be extracted with ether, the composition of this compound is not definitely known, but it may be $HCrO_6$, a perchromic acid This reaction is a reliable and delicate test for the chromate ion

MOLYBDENUM

In 1778, Scheele produced the oxide of a new element from a mineral, now called *molybdenite* and composed essentially of MoS_2 This is still the principal mineral source of the element Molybdenum also occurs in the form of molybdates, of which lead molybdate, $PbMoO_4$, is most important This is the mineral called *wulfenite* Most of the molybdenum produced comes from Norway or from Colorado and New Mexico

10. Preparation of the Metal, Physical Properties, and Uses

Molybdenite ores are roasted and then treated with ammonium hydroxide which dissolves the oxide of molybdenum, forming ammonium molybdate This substance is recovered by evaporation, and the solid salt is ignited in order to drive off the ammonia The final product is molybdenum trioxide, MoO_3 This oxide is then reduced with carbon or hydrogen in the electric furnace This process gives the metal in the form of a finely divided powder Ferromolybdenum is produced in the same way as ferrochromium, it is used to make alloy steels These steels are resistant to chemical action, hard, strong, and tough. They usually contain some chromium and other metals and are used for the same purposes as those described for chrome steels (page 722) Pure molybdenum has a silvery-white color. The powdered

metal produced by the reduction of the oxide can be made into wire by first pressing the powder into a rod and passing an electrical current through it The resistance of the rod produces enough heat to partially fuse the particles of the metal and cement them together This material may then be rolled into sheets or drawn into wire The metal melts at about 2625°.

In addition to its use in the manufacture of steels, molybdenum is used to make the supports for the filaments in electric lamps; to make certain portions of the interior structures of radio tubes, to make the terminals, or points, of spark plugs and automobile distributors; and as electrical resistance in small electrical furnaces

11. Chemical Properties and Compounds

The metal reacts with oxygen, carbon, fluorine, chlorine, bromine, and sulfur but usually only at elevated temperatures It does not dissolve in non-oxidizing acids or in solutions of the alkali hydroxides. It is converted by nitric acid into the trioxide MoO_3 In its compounds, the element has positive valences of 2, 3, 4, 5, and 6 In the laboratory the most familiar compound of molybdenum is ammonium molybdate, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$, which separates as crystals when the trioxide, MoO_3, is dissolved in ammonium hydroxide and the solution is evaporated This compound is a salt of one of the condensed molybdic acids The normal form of molybdic acid is H_2MoO_4, which forms yellow crystals that separate from a solution of the oxide in water. The condensed acid referred to above may be explained by the following equation

$$7\,H_2MoO_4 \longrightarrow H_6Mo_7O_{24} + 4\,H_2O$$

The fusion of the trioxide with carbonates or oxides of the metals results in the formation of molybdates such as Na_2MoO_4 Ammonium molybdate is used in the detection and quantitative determination of phosphate ion When a solution containing a phosphate is made strongly acid with nitric acid and a solution of ammonium molybdate is added, a yellow, powdery precipitate is produced when the mixture is heated The yellow compound is called *ammonium phosphomolybdate* and has the approximate formula $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3$, but the composition may vary slightly as to the amount of MoO_3 that the compound contains

In its lower valence states molybdenum is basic and in its higher valence state it is acidic Many of the compounds of the metal are deeply tinted and are used as coloring for cloth and leather and in making the painted designs and glazes of chinaware One such compound, which is called molybdenum blue, is made by the reduction of molybdic acid It is probably a molybdate of quadrivalent molybdenum, $(MoO)_3(MoO_4)_2$, in which the MoO^{++} group acts as the molybdenyl radical and corresponds to the hydroxide, $MoO(OH)_2$ The chlorides, $MoCl_2$, $MoCl_3$, $MoCl_4$, and $MoCl_5$ are all known, but some of these compounds are not stable The simple ions are readily changed into complex ions of many kinds, of which $MoCl_6^{=}$, $Mo(CN)_8^{=}$, and $Mo_3Cl_4^{++}$ are examples

TUNGSTEN

This element was discovered by Scheele He named it tungsten, which in the language of his native country means "heavy stone" The symbol, W, is derived from the German name of the element, *wolfram*, from *wolframite*, the principal ore of tungsten This ore is essentially ferrous tungstate, $FeWO_4$. Other tungstates also occur in minerals It was from one of these, *scheelite*, that Scheele first prepared the element This mineral is found in California The world's supply of tungsten ores is produced from mines in China, Burma, and the United States (Colorado and California)

The ore is fused with sodium carbonate and the mass is leached with water. The solution obtained in this manner contains sodium tungstate, Na_2WO_4 When this is acidified with HCl, tungstic acid, H_2WO_4, is precipitated The metal is prepared in the same way as molybdenum As first prepared

the metal is hard and brittle but it is made malleable and ductile by pressing the powdered metal into rods and passing a current of electricity through them to fuse the particles This treatment is followed by heat treatment and mechanical working of the metal, such as hammering and rolling, to give it the desired malleability and ductility required in different uses. The most important of these uses is the manufacture of the tungsten wires or filaments used in electric lamps To make the small wires required for this purpose the tungsten is drawn through many diamond dies, each of which is smaller than the preceding one. Its high melting point (3370°) makes the metal extremely useful for this purpose, but since the metal is a good conductor, a very fine wire must be used so that the resistance will be sufficient to liberate enough heat to make the wire white-hot Ferrotungsten is made by reducing wolframite with carbon and is used to make tungsten steels These steels are strong and do not lose their temper when heated to redness This property is useful in making cutting tools that are operated at very high speed, and which become very hot during their use Tungsten steels are also used to make rails and many parts of the automobile, such as axles and steering apparatus Tungsten is a constituent of many other alloys and is also used in making the targets or anti-cathodes of X-ray tubes, the filaments for radio tubes, phonograph needles, and contact points

12. Chemical Properties and Compounds

In general, tungsten and its compounds closely resemble molybdenum and its compounds In its compounds the metal has a positive valence of 2, 3, 4, 5, or 6. The divalent compounds are represented by such substances as WCl_2 and WBr_2 These are usually prepared by the reduction of compounds in which tungsten has a higher valence There are no simple compounds and only a few complex ones in which tungsten has a valence of 3 In its tetravalent state, the element forms the oxide, WO_2, and the halides WCl_4 and WI_4 The latter are strongly hydrolyzed, and the oxide is only very slightly basic in nature The chloride WCl_5 is typical of pentavalent tungsten This substance shows a strong tendency to form complex compounds. The most important compounds of the element are those in which tungsten is hexavalent The trioxide, WO_3, is the anhydride of tungstic acid, H_2WO_4, and several condensed acids The sodium salt of one of these is $Na_{10}W_{12}O_{41}$, which is the substance usually called sodium tungstate The oxide also forms acids similar to phospho-molybdic acid. Phospho-tungstic acid, H_3PO_4 12 WO_3 is used to precipitate proteins and alkaloids in the analytical chemistry of such substances

The carbide of tungsten, W_2C, is almost as hard as diamond When crystals of this substance are embedded in cobalt, a material is produced that may be used to make extremely hard cutting tools These tools can be used to machine practically all metals, alloys, and other materials, such as glass, stone, and hard rubber This material is best known under its trade name, *Carbaloy*

URANIUM

This metal has been known as an element since 1789, when it was discovered in *pitchblende*, which contains the oxide U_3O_8 and the oxides and sulfides of several other elements This mineral is found in Austria and in the Belgian Congo Another uranium mineral called *carnotite* is found in Colorado and Utah This is a potassium uranium vanadate, K_2O 2 UO_3 V_2O_5 3 H_2O The chief interest in these minerals lies in their radium content. For many years the chief source of radium and uranium was the pitchblende deposits of Austria Later the carnotite deposits of Colorado superseded the Austrian source in importance, and these, in turn, were overshadowed by the production from the Belgian Congo

The element, uranium, is prepared by the reduction of the oxide in an electric furnace It is a white metal, which melts at about 1850°, and has a density of 18 7 g per cc It is slowly oxidized in the air It dissolves in the common acids, forming salts The valence which it displays in its compounds is almost always 4 or 6 Lower valences are known, but the compounds in which

the element has these valences are not stable in aqueous solutions. The oxide, UO_2, is basic, dissolving in acids to form green uranous salts, such as UCl_4. The oxide, UO_3, is amphoteric, forming uranates, which have the formula M_2UO_4 or $M_2U_2O_7$, or uranyl salts. The latter correspond to the base, $UO_2(OH)_2$, which is uranyl hydroxide. The uranyl ion is divalent and its salts are such compounds as uranyl nitrate, $UO_2(NO_3)_2$, uranyl arsenate, $(UO_2)_3(AsO_4)_2$, and uranyl acetate, $UO_2(C_2H_3O_2)_2$. The "oxide," U_3O_8, is a compound, uranous uranate, $UO_2 \cdot 2UO_3$. Uranium compounds are used in coloring glass and glazes or in painting designs upon chinaware.

MANGANESE

13. Occurrence and History

Manganese is the only well-known element of Division A of group seven. Its most important ore is *pyrolusite*, MnO_2, which is mined in Russia, Africa, India, and Brazil. A small amount is also produced in Georgia and in a few of the western states. It further occurs in the form of other oxides or hydrated oxides: *braunite*, Mn_2O_3, *manganite*, $MnO(OH)$ or $Mn_2O_3 \cdot H_2O$; and *hausmannite*, Mn_3O_4. The carbonate and sulfide are also found. Before 1774, pyrolusite and magnetite (Fe_3O_4) were thought to be the same substance. In that year, Scheele proved that the two substances were distinctly different, and that pyrolusite was a compound of a new element. The name *manganese* is derived from a Latin word meaning *magnet*. The element is found in the combined state in many minerals containing iron, and in the soil from which it is removed by some kinds of plants. We are now obtaining some manganese ore from Cuba.

14. Preparation of the Metal, Its Physical Properties and Uses

Pure manganese has no commercial use and is difficult to prepare. It can be liberated from the dioxide or from other oxides by reduction with carbon in the electric furnace. The product contains carbon. More nearly pure manganese can be made by using powdered aluminum as the reducing agent. Usually, alloys of iron and manganese are produced instead of the pure metal. These are made by the simultaneous reduction of manganese and iron ores in a blast furnace and are called *ferromanganese* and *spiegeleisen*. The former contains about 50 per cent of manganese and the latter about 20. These alloys are used in the production of steel either to remove impurities, such as oxygen and sulfur, or to make manganese steels, which contain from 10 to 15 per cent of manganese. These steels are very hard, but are more easily rolled and forged than manganese-free steels. They are strong and tough and are used wherever there is likely to be extensive wear, e.g. in steel rails and parts of machines. More than 90 per cent of the manganese ore produced in the world goes to make steel.

Manganese is a reddish-gray metal and in a very pure state is somewhat softer than iron. It melts at 1260°. If it contains carbon, it is very hard and brittle. It resembles iron in many of its physical and chemical properties.

In addition to its alloys with iron, manganese forms a number of important alloys with the nonferrous metals. *Manganese bronze* contains copper, manganese, tin, and zinc. It is especially resistant to the corrosive action of sea water and is used, for this reason, in propeller blades for steamships. *Manganin* is a brass containing manganese, copper, and nickel. This alloy is utilized as wire in making the coils for electrical resistance boxes, which are used in determining the resistances of other materials by comparison.

15. Chemical Properties and Compounds

Like iron, manganese is readily oxidized in the air if it is pure. The metal that contains carbon is more resistant to oxidation. It reacts slowly with water to liberate hydrogen and dissolves in acids, forming salts, such as $MnCl_2$. The element forms five oxides and five corresponding series of salts. The five

oxides, their properties, and examples of the corresponding salts are shown in Table 44

16. Manganous Compounds

Manganous hydroxide is produced as a white precipitate when a soluble hydroxide is added to the solution of a manganous salt, e g $MnCl_2$ This hydroxide dissolves in acids but not in hydroxide-bases such as NaOH In the air it is rapidly oxidized to Mn_2O_3, which is brown Manganous chloride, $MnCl_2$, and the sulfate, $MnSO_4$, are the most important manganous compounds They are stable in the air and are not readily oxidized

17. Manganic Compounds

In its trivalent state manganese forms the hydroxide, $Mn(OH)_3$ and corresponding manganic salts These salts are very slightly stable and are easily reduced to manganous compounds The hydroxide dissolves in acids but not in alkalies such as NaOH

18. Tetravalent Manganese

The most important compound of tetravalent manganese is the dioxide, MnO_2. This oxide is comparatively inert toward acids and alkalies It does dissolve in cold concentrated hydrochloric acid to give a solution of $MnCl_4$ (green) At higher temperature manganese is reduced to Mn^{++} and chlorine is liberated The dioxide does not dissolve readily in solutions of alkalies, but manganites can be produced by fusing the dioxide with the oxides of certain metals These salts correspond to the purely hypothetical acid, H_2MnO_3, or acids related to it Calcium manganite, for example, is $CaMn_2O_5(CaO\ 2\ MnO_2)$

19 Manganates (Hexavalent Manganese)

When any manganese compound, e g. MnO_2, is fused with potassium or sodium hydroxide or carbonate in the presence of potassium chlorate, lead dioxide, or some other vigorous oxidizing agent, a green mass is obtained

$$3\,MnO_2 + 6\,(Na^+ + OH^-) + (K^+ + ClO_3^-) \longrightarrow 3\,(2\,Na^+ + MnO_4^=) + (K^+ + Cl^-) + 3\,H_2O$$

The green compound is an alkali manganate, e g Na_2MnO_4 When water is added, this substance dissolves and is changed into permanganate and manganese dioxide This reaction is more pronounced in the presence of acids

$$3\,(2Na^+ + MnO_4^=) + 2\,(2\,H^+ + SO_4^=) \longrightarrow 2\,(Na^+ + MnO_4^-) + MnO_2 + 2\,(2\,Na^+ + SO_4^=) + 2\,H_2O$$

The production of green sodium manganate by fusion as described above is used as a means of identifying manganese in qualitative analysis

20 Permanganates (Heptavalent Manganese)

The most familiar and important compound of heptavalent manganese is potas-

TABLE 44

The Compounds of Manganese

Oxide	Hydroxide	Properties	Salts	Color of ion
MnO	$Mn(OH)_2$	basic	$MnCl_2$ manganous chloride	pink
Mn_2O_3	$Mn(OH)_3$	basic	$MnCl_3$ manganic chloride	violet
MnO_2	$Mn(OH)_4$ H_2MnO_3	amphoteric (relatively inert)	$MnCl_4$ CaO 2 MnO_2 (or $CaMn_2O_5$) calcium manganite	green
MnO_3	H_2MnO_4	acidic	Na_2MnO_4 sodium manganate	green
Mn_2O_7	$HMnO_4$	acidic	$NaMnO_4$ sodium permanganate	purple

sium permanganate, $KMnO_4$ It is prepared as described in the preceding section of this chapter A solution of the free acid, $HMnO_4$, is prepared by treating lead dioxide and a manganous salt or manganese dioxide with a solution of hot nitric acid

$$2\ MnO_2 + 3\ PbO_2 + 6(H^+ + NO_3^-) \longrightarrow$$
$$3\ (Pb^{++} + 2\ NO_3^-) + 2\ HMnO_4 + 2\ H_2O$$

The solution of the acid is pink This reaction is sometimes employed in the detection of manganese

In previous chapters, several examples of the use of potassium permanganate as an oxidizing agent have been mentioned (page 328) In an acid solution the manganese is reduced to manganous ion, Mn^{++}, by such reducing agents as SO_2, $H_2C_2O_4$, $FeSO_4$, and H_2S In a strongly alkaline solution the permanganate ion is reduced to manganate ion and, in the presence of a reducing agent, to MnO_2 or a hydrated form of this oxide The following equation shows the oxidation of alcohol to acetic acid by potassium permanganate in an alkaline solution

$$4\ (K^+ + MnO_4^-) + 3\ C_2H_5OH \longrightarrow$$
$$4\ MnO_2 + 4\ (K^+ + C_2H_3O_2^-) + 1\ HC_2H_3O_2 + H_2O.$$

Solutions of potassium permanganate are used in the laboratory to determine the amount of iron in a sample The sample is first dissolved and ferric ions are reduced to ferrous ions by means of hydrogen or some other reducing agent that can be completely removed when this reaction is completed A standard solution containing a definite concentration of $KMnO_4$ is then added from a burette to the solution of the ferrous salt

$$10\ (Fe^{++} + SO_4^{=}) + 8\ (2H^+ + SO_4^{=}) +$$
$$2\ (K^+ + MnO_4^-) \longrightarrow 5\ (2\ Fe^{+++} + 3\ (SO_4^{=}) +$$
$$(2K^+ + SO_4^{=}) + 2\ (Mn^{++} + SO_4^{=}) + 8\ H_2O.$$

The permanganate solution is added as long as the solution is decolorized, and the volume of this solution required to completely oxidize the iron is read from the burette From this volume, from the concentration of the solution of $KMnO_4$, from the weight relations of $KMnO_4$ and $FeSO_4$ as shown in the above equation, and from the volume of the solution containing the iron, the amount of iron in the sample can be calculated

Potassium permanganate is used, also, in dyeing; as a disinfectant; as a bleaching agent, and in medicine for the treatment of ivy poisoning, snake bites, and other poisonous infections

MASURIUM AND RHENIUM

These elements were discovered, in 1925, by means of the X-ray spectra (page 234) obtained in the examination of certain substances produced from ores containing platinum and other metals They are also present in some of the ores of molybdenum and manganese Masurium has not been produced in the pure state Although the chemistry of these elements is not well known, it may be said that their compounds, in general, resemble those of manganese Metallic rhenium can be produced in the same way as manganese, which it resembles in appearance and properties It is extremely heavy and its melting point is above 3000°.

Masurium was produced, in 1937, by bombarding molybdenum with high-speed deuterons and neutrons It has also been observed among the products of the fission of uranium (page 281) Recently, it has been renamed *technetium*

Review Exercises

1 Construct a table showing the characteristic compounds of vanadium, columbium, and tantalum, and contrast these briefly with the compounds of nitrogen and phosphorus

2 Enumerate the uses of the metals of the A division of group five and their compounds

3 Construct a table showing the characteristic compounds of chromium, molybdenum, and tungsten, and contrast these with the compounds of sulfur

4 Describe the occurrences of chromium in nature, the methods of producing it from its ores, and its uses

5 What is ferrochrome and for what purpose is it used?

6 Starting with the most abundant ore of chromium outline a method by which potas-

sium dichromate can be produced Write all equations for the reactions

7. A sample of potassium dichromate was added to a solution containing HCl Assuming that the reaction was complete, what weight of the dichromate was added, if the volume of the chlorine liberated was 150 ml. (standard)?

8. Write a balanced equation to show the reaction of potassium dichromate with hydrogen sulfide in an acid solution (H_2SO_4), if the sulfur is liberated as the free element

9. In which of its compounds does manganese most closely resemble chlorine?

10 A sample of iron ore weighing 0 1 g was dissolved in 100 ml of a sulfuric acid solution, and the iron was completely reduced to Fe^{++} Twenty-five ml of the solution was then titrated, requiring 5 ml of a solution containing 1 g of potassium permanganate per liter What was the percentage of iron in the ore sample?

11 How would you prepare potassium permanganate from manganese dioxide?

References for Further Reading

Evans, U R, *Metals and Metallic Compounds*, vol II, page 301

Smithells, C. J, *Tungsten* New York: D Van Nostrand Company, 1936

Chromium *Ind. and Eng. Chem*, **28**, 1381 (1936).

Chromium Plating *Ind. and Eng Chem*, **19**, 773 (1927), *Chem and Met Eng*, **30**, 149, 627 (1924), **32**, 692 (1925), **33**, 434 (1926)

Columbium and Tantalum *Ind and Eng Chem*, **28**, 1166 (1936)

Manganese *Ind and Eng Chem*, **32**, 1168 (1940)

Molybdenum *Fortune*, **14**, No 4, 105

Stainless Steel *Chem and Met. Eng*, **31**, 544 (1924)

Vanadium *Ind and Eng Chem*, **19**, 786 (1926)

47

METALS OF GROUP EIGHT

THE elements of group eight consist of three series of metals (1) iron, cobalt, and nickel, (2) ruthenium, rhodium, and palladium, and (3) osmium, iridium, and platinum Each of these series lies in the middle of one of the long periods of elements in the periodic classification. The metals of the first series are much more abundant and important than those of the second and third They are also relatively active metals, while the others are noble metals similar to platinum Iron, cobalt, and nickel closely resemble one another, with cobalt resembling iron somewhat more closely than nickel does The atomic weights of these metals (Fe, 55 84, Co, 58 94, Ni, 58 69) are much closer together than is generally true of other groups of related elements in the periodic table

All of the elements of group eight are metallic and form compounds in which they have positive valences of 2 and 3. The metals of the second and third series may also be quadrivalent, and in a very few compounds a valence of 8 is indicated. Some of these elements form compounds in which they act as non-metals Examples of such compounds are found in the chemistry of iron, which forms ferrites and ferrates

IRON

1. History and Importance

The first metallic articles made by man were probably made of bronze, but iron was known as long ago as 4000 B C and probably has been used to some extent since very early times The symbol, Fe, of the element and the names of its compounds, *ferrous* and *ferric*, are derived from the Latin name *ferrum* The iron first used by man was probably of meteoric origin Primitive methods of smelting iron ores consisted in mixing the ores with charcoal and covering over a pile of this material with clay A hole was left at the top and one at the bottom to produce a draft The charcoal was ignited, and some of it burned, liberating heat that raised the temperature of the mass. Carbon and carbon monoxide reduced the iron oxide The production and use of iron on a large scale began about 1620, when the ores of the metal were first reduced by means of coal

Iron is the most widely used and important metal. Its position of importance is due to at least three factors (1) the ores of the metal are abundant, contain large percentages of iron, and are found in many parts of the world, (2) the metal is easily and cheaply produced from its different ores, and (3) the properties of the metal can be varied over a wide range by different methods of treatment or by the addition of other substances, thus producing metal adapted to many widely different uses To most persons the name metal is almost synonymous with iron, and the most casual observer is aware of the fact that more iron is used than all of the other metals together.

2 Occurrence

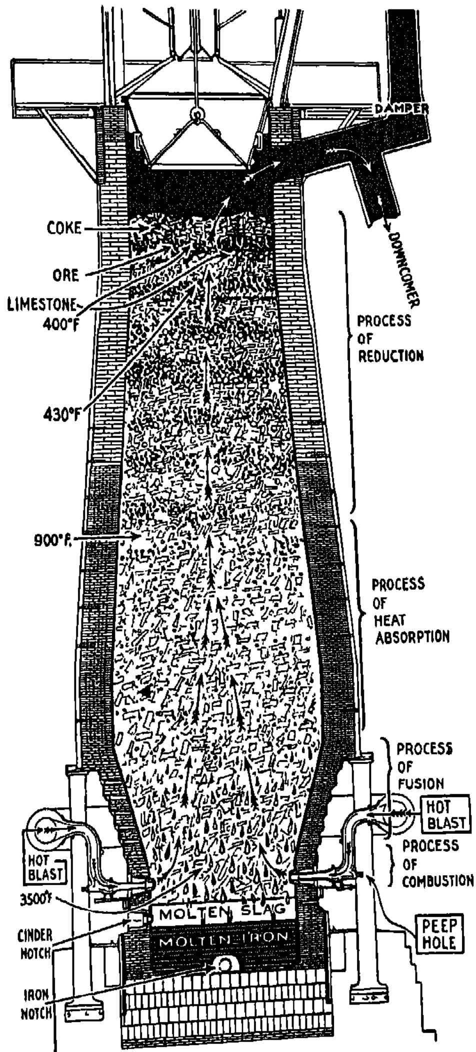
The principal ores of iron are *hematite*, Fe_2O_3, *limonite*, $2\ Fe_2O_3\ 3\ H_2O$; *magnetite*, $Fe_3O_4(FeO\ Fe_2O_3)$, *siderite*, $FeCO_3$, and *pyrite* FeS_2. Hematite is the most important of these ores The Lake Superior region

furnishes more than 80 per cent of the ore mined in the United States. The second most important iron-ore mines in this country, at the present time, are in the region around Birmingham, Alabama. Other deposits are located in California, Colorado, and New York. The other principal producing countries are France, Great Britain, Germany, Russia, Canada, and Sweden. Iron compounds occur in almost all rocks and soils, adding much of the coloring of many formations. Iron is also found in the chlorophyll of plants and in the hemoglobin of the blood, and appears to be necessary for the proper functioning of these substances and to life itself. The raw materials used in producing iron, in addition to the iron ore itself, are coke and limestone. Hence, iron and steel plants must be located near sources of coal and limestone, and also with the idea of securing low transportation rates for the ore. In the United States, Pittsburgh is admirably located as an iron and steel center. It is near deposits of coal and limestone and the cost of transporting these materials is consequently minimized. It is also only a relatively short distance by rail from ports on Lake Erie, to which the ore is carried from the Lake Superior region on large ore boats, designed for rapid loading and unloading at a very small cost. The growth of the steel industry in Gary, Indiana, is also due to its favorable location with respect to the transportation of iron ore over routes on the Great Lakes.

METALLURGY OF IRON AND STEEL

3. The Blast Furnace

Iron ores are reduced in a blast furnace (Figure 319). This is a steel tower, about 100 feet in height, and 20–22 feet in diameter at the widest point. It is lined with fire brick, and the walls of the lower part of the furnace are cooled by water which circulates through blocks or tubes made of bronze and embedded in the walls. The furnace tapers toward the top and toward the bottom. The lower constriction in the size of the tower is necessary to provide a support for the charge, when the materials near the bottom of the furnace melt. A blast of hot air is blown into the furnace, near the bottom, through pipes which are called *tuyeres*. The charge consists of suitable proportions of ore, coke, and limestone. This material is dumped from cars into the top of the

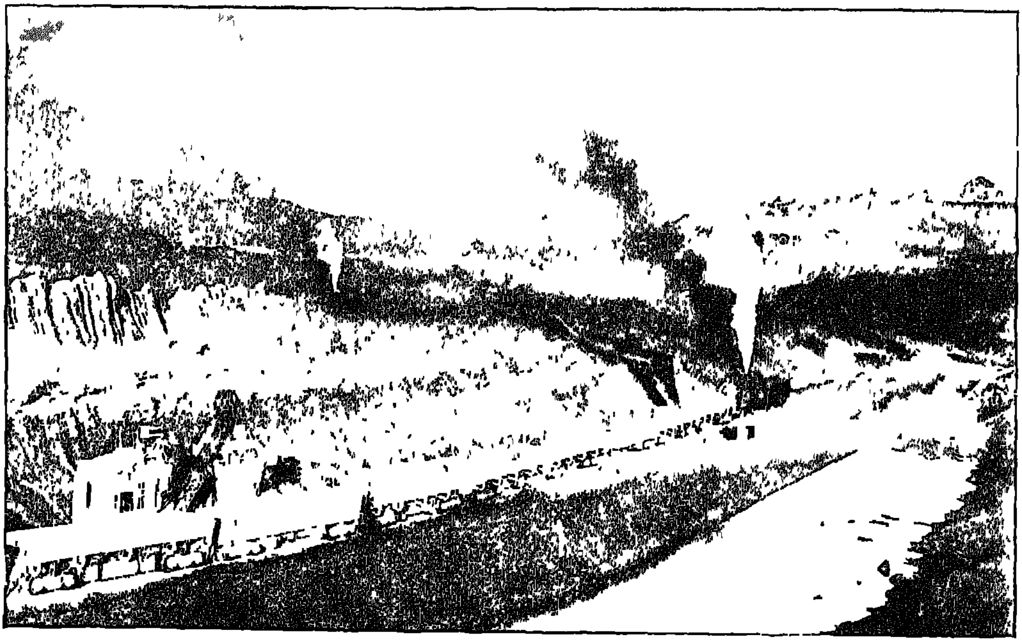


Courtesy of United States Steel Corporation

Figure 319 Cross Section Diagram of a Blast Furnace

furnace through a trap called a *bell* This arrangement is intended to prevent the furnace from remaining open at the top, thus causing a strong draft which would remove the gases in the furnace too rapidly and also lower the temperature The gases are led off through a pipe at the top Since they contain carbon monoxide, they have some value as fuel They are burned to heat the air which is blown into the furnace through the tuyeres and to supply the energy required for the operation of machinery in other parts of the plant Coke is added for two purposes Its combustion in the lower part of the furnace provides the heat which is required for the process and which serves to melt the iron and slag which are produced It also acts as the reducing agent or produces carbon monoxide, which acts in this capacity The limestone is added as a flux Most iron ores contain silica and clay which must be separated from the iron The limestone reacts with these substances to produce a slag, which melts in the lower portion of the furnace and floats on top of the liquid iron It is drawn off, as it collects, through a conduit If the iron ore is very pure, both silica and limestone must be added to form a slag, which is a necessary product of the process. The slag serves the following purposes. (1) it collects on top of the iron and provides a protection against oxidation, which otherwise would be very rapid at the temperature existing in the lower part of the furnace, (2) the liquid slag provides a medium in which the melted iron, which is produced in small drops, may collect into a single mass. The second condition is essential, since the melted iron could not be easily collected if it were formed in the presence of solid materials The melted iron collects in the lowest part of the furnace, which is called the *crucible* The narrow portion of the furnace above the crucible is called the *bosh* The operation of the furnace is continuous, iron is removed about every six hours

Several reactions occur in the furnace but each reaction is fairly simple The air that enters the furnace near the top of the crucible, or at the bottom of the bosh, burns



Courtesy of United States Steel Corporation

Figure 320 Production of Iron Ore in the Mesabi Range of the Lake Superior Region

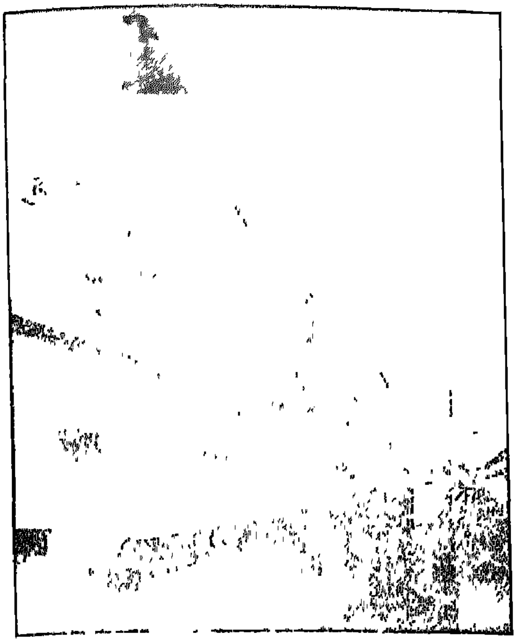


Figure 321 Blast Furnaces
Each of the three furnaces has a daily capacity of 1120 tons of pig iron

some of the fuel, forming carbon dioxide The temperature at this point is about 1900°. At the top of the bosh where the temperature is about 1300 the limestone is decomposed, forming CaO and liberating more CO_2. Here and at lower levels the lime and silica react to form the slag Here, too, some of the iron ore which has escaped reduction in the upper part of the furnace is reduced by the direct action of carbon The carbon dioxide passes with other gases up through the charge, and slightly above the top of the bosh it is reduced to carbon monoxide, which acts as the reducing agent in the upper portion of the furnace The temperature near the top is about 300° In this region the carbon monoxide probably reduces the ore largely to ferrous oxide, FeO, and the reduction to the metal is completed in the lower portion of the furnace, where the temperature is above 500 An excess of carbon monoxide is necessary to produce a reducing atmosphere and to prevent the oxidation of iron by carbon dioxide The reactions are summarized below

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$
$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$
$$CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$$
$$CO_2 + C \longrightarrow 2\,CO$$
$$Fe_2O_3 + 3\,C \longrightarrow 3\,CO + 2\,Fe$$
$$Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2\,FeO + CO_2$$
$$FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2$$

The slag which comes from the blast furnace may be used in the manufacture of Portland cement (page 664) The iron which is drawn off as a liquid from the crucible is run off into large buckets for transportation to the steel mill or into molds or troughs and cast into forms called "pigs" Pig iron is then used as the starting material in the production of all varieties of iron and steel It contains 2 5 to 5 per cent of carbon and varying small amounts of silicon (about 2 per cent), manganese, phosphorus, and sulfur It must be refined before it can be used for almost all purposes, since it has a very low tensile strength and is brittle The production of pig iron fluctuates from year to year with the periods of prosperity and depression in the business world The producing capacity of the United States is estimated at about 100,000,000 tons A single blast furnace produces 500 to 1100 tons of iron per day In some countries, where hydroelectric power is cheap, iron ores are reduced in electrically heated furnaces

4 Cast Iron

This is the nearest relative of pig iron It is made by melting the latter in a *cupola furnace* with scrap iron of somewhat better quality than the pigs themselves The furnace is much smaller than a blast furnace but has about the same design Coke is added as the fuel and some additions, such as ferromanganese, may be made The liquid iron is cast in sand molds, in which it is cooled gradually. The product is called *gray cast iron* It always contains about 4

per cent of carbon and variable amounts of silicon and manganese, with smaller amounts of sulfur, phosphorus, and other elements. It cannot be welded, rolled, or forged, and has a small tensile strength. It is used largely in producing articles that can be made by casting instead of forging or machining — articles such as the parts of stoves and steam radiators. The carbon contained in gray cast iron is present largely as a carbide, Fe_3C, called *cementite*, which decomposes and liberates carbon as graphite as the iron cools slowly; graphite is responsible, in considerable measure, for the color and other properties of the metal. *Chilled* or *white cast iron* is made by rapidly cooling the iron, or at least the surface portions, while it is in the molds. This variety of cast iron contains carbon in the form of cementite rather than graphite. It is very hard and brittle, and possesses excellent wear-resistance. *Malleable cast iron* is made by heating white cast iron for 50 to 70 hours at a red heat and then allowing it to cool gradually. Most of the carbon in this product is present as small particles of graphite. This variety of cast iron is slightly more desirable in making the parts of heavy machines and certain kinds of tools and implements. It is fairly strong but it cannot be welded or forged.

5 Wrought Iron

Wrought iron is a fairly pure form of iron made by burning out most of the impurities that occur in the product of the blast furnace. The process is carried out in a *puddling* furnace, which is a small reverberatory furnace (Figure 322). The heat is reflected from the roof of the furnace upon the charge, which consists of pig iron on top and a layer of iron oxide on the bottom. The iron melts and the impurities are oxidized by the oxide. The carbon and sulfur are removed as carbon dioxide and sulfur dioxide. Silicon and phosphorus are changed into oxides. These react with oxides of iron and manganese or with limestone, which may be added as a flux, to produce a slag. The more nearly pure iron which is formed, as the impurities are removed, has a higher melting point than pig iron, and the mass consequently becomes less fluid. It is raked together by means of a "rabble" and removed from the furnace in large balls. These are hammered or rolled to remove the slag. The product contains 0.2 per cent or less of carbon. It is fibrous and is softer and stronger than cast iron but not so strong as steel. It is malleable and ductile. It is used to make articles which can be hammered into shape while red hot; plowshares, anchors, and horseshoes are examples. Wrought iron has been replaced in recent years to a large extent by steels containing very small amounts of carbon.

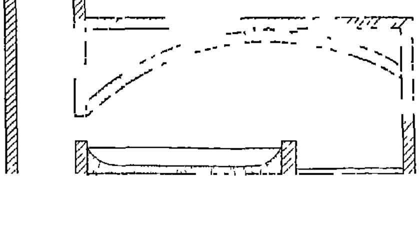


Figure 322 Puddling Furnace

STEEL

The term *steel* is a name which is applied to many widely different alloys of iron. It is made from pig iron by burning out the impurities and later adding constituents such as manganese, chromium, nickel, tungsten, molybdenum, and vanadium to produce steels which possess specific properties and which are suited for specific uses. Steels usually contain between 0.1 and 1.5 per cent of carbon. Hence, a large part of the carbon contained in pig iron must be removed in the production of steel. Phosphorus, silicon, and sulfur, which are especially objectionable because they make steel brittle, must also be largely removed. The two most generally used methods of making steel are the *Bessemer* and the *Open-Hearth* processes.

6. The Bessemer Process

This process depends essentially upon the use of an air blast in burning the impurities out of pig iron It is named after the Englishman, Bessemer, to whom an English patent for the process was granted in 1855 The reaction is carried out in a large egg-shaped crucible (Figure 323), called a Bessemer converter. The crucible is made of steel, and in the United States is usually lined with silica brick. The silica constitutes an "acid" lining, which will react with basic oxides that are produced by the oxidation of the impurities but not with the oxides of phosphorus or sulfur Hence, the *acid-Bessemer* process is suited only to the production of steels from pig iron containing inappreciable quantities of these two elements If much phosphorus is present in the iron, a converter lined with dolomite brick, which is basic, may be used

The converter is built on a trunnion so that it may be tipped over to receive the charge of melted iron from the blast furnace, or to deliver the finished product into large ladles A converter holds from 15 to 25 tons of steel Air is forced under a pressure of about 30 pounds through a hollow trunnion into an air box in the bottom of the converter. From here the air passes through holes in a false bottom of the converter into the liquid mass of the charge The oxidation of the impurities, especially the oxidation of silicon, liberates considerable heat, and during the "blow," flames and sparks are shot out of the mouth of the crucible with a dazzling, blinding brilliance The oxides of manganese and iron react with the silica to form a slag that floats on top of the molten iron The air blast is continued until the character of the flame indicates that the carbon is completely oxidized The time of a blow is 10 to 20 minutes Carbon, manganese, chromium, and other elements are then added to give a product of the desired composition These elements usually are added in the form of iron alloys, such as ferromanganese or Spiegeleisen, which contain a known quantity of carbon To remove oxygen which may remain in the steel, or which may become trapped in it as the metal is poured, deoxidizers are also added prior to pouring Aluminum, ferromanganese, or ferrosilicon are used for this purpose If not removed, the gas would form small bubbles which would weaken the steel The converter is tilted and the charge is poured into large ladles and then into large molds where it solidifies in the form of ingots The ingots are rolled to make rails or hammered into other articles

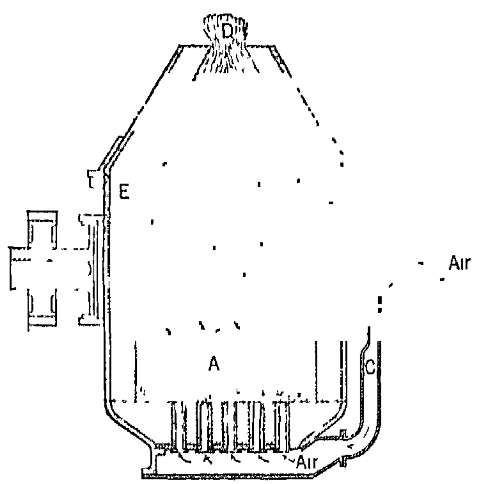
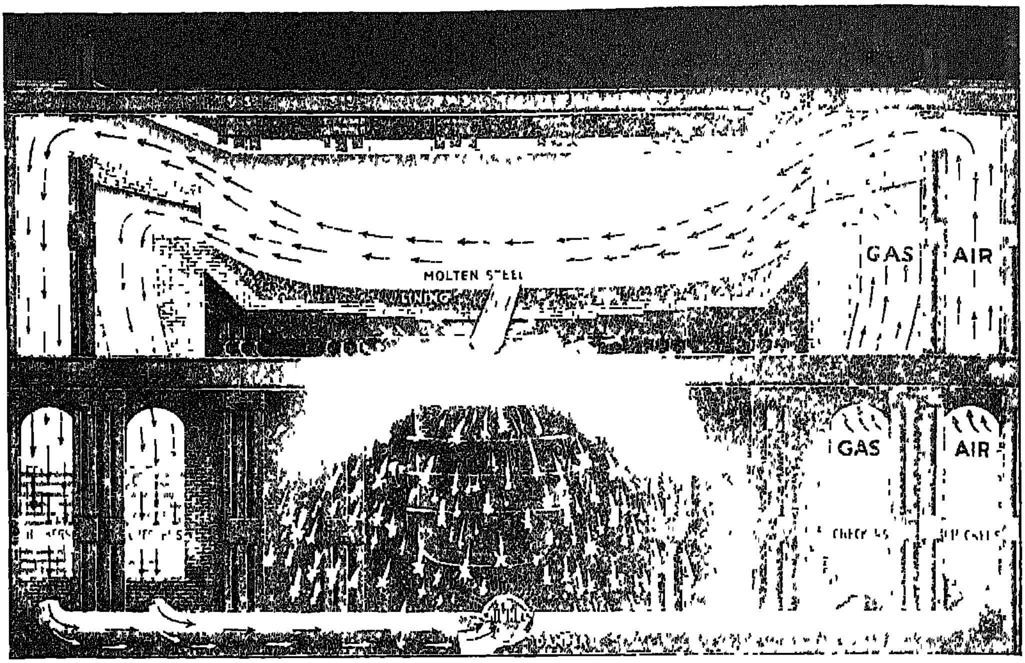


Figure 323 The Bessemer Converter

Air enters the converter (E) through the trunnion (B) Gasses resulting from the combustion of impurities escape at D and the molten steel collects at A

In America, the use of the acid-Bessemer process is limited because it does not remove phosphorus and sulfur. The steel made by this method is usually considered somewhat inferior to that made by the open-hearth process and more likely to contain flaws, Bessemer steel is used largely to make railroad rails and the steel frameworks of buildings, bridges, and other structures Another disadvantage of the process is the rapidity with which it must be operated In order to prevent the iron from oxidizing, the air blast must be discontinued as soon as the impurities are burned out, and the iron must then be poured immediately before



Courtesy of United States Steel Corporation

Figure 324 Open-Hearth Process of Steel Making

Molten steel lies about 24 inches deep on a bed about 40 feet long by 16 feet wide The lining of this bed consists of magnesite, dolomite, and lime The walls and roof are constructed of silica bricks The illustration shows the current of hot gas and air being forced above and around the molten metal and passing out through the checkers at the left, and from there out to the chimney Ore of less purity than that used in the Bessemer process is successfully made into fine steel by the open-hearth process

it has a chance to solidify It has the advantage of lower costs, however, over the open-hearth process

7. The Open-Hearth Process

The furnace used in this process is shown in Figure 324 A charge consisting of pig iron, iron ore, scrap iron covered with rust, and limestone is placed on the furnace hearth The hearth of the furnace is usually made of a basic material, such as limestone, dolomite, or magnesite A hearth made of silica brick is used in the acid open-hearth furnace to make steel from iron which contains very little phosphorus or from scrap steel Heat is provided by burning fuel gas, an oil spray, or powdered coal over the charge The fuel and air enter through preheaters The air is preheated by passing through a brick-work chamber before it enters the furnace If a gas is used as fuel it may be preheated in a similar manner The hot gases produced during the oxidation of the carbon, sulfur, and certain other impurities pass off through another brick-work chamber The directions of the entering gases and the gaseous products are reversed frequently so that each chamber is alternately heated and serves, in its turn, to preheat the air The carbon is removed from the iron as carbon dioxide, while the phosphorus, sulfur, and silicon are converted first into oxides and then into fusible compounds by interaction with lime or magnesia This material collects as slag on the surface of the steel and is easily removed The furnace makes about 50 tons of steel at one time The process requires about 12 hours for each charge

Near the end of the reaction deoxidizers are added Because the process is very slow, the steel can be analyzed from time to time,

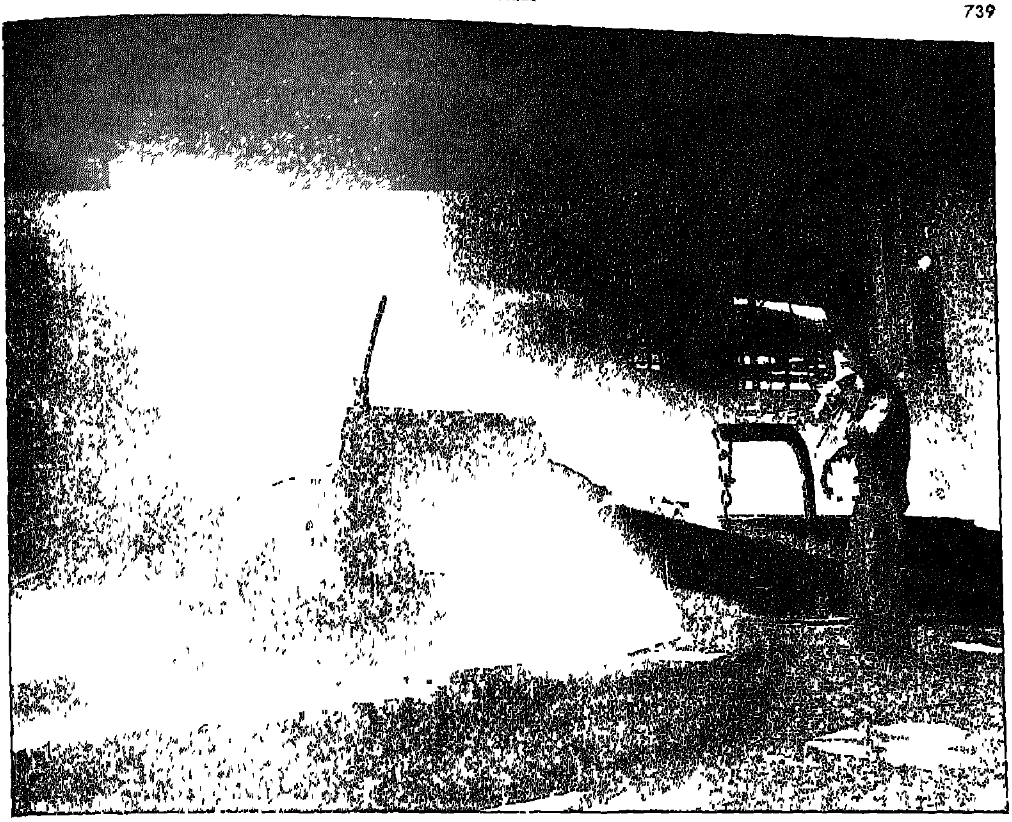


Figure 325 Tapping a Blast Furnace

and the operation can be stopped when the analyses shows that the desired carbon content has been reached. Just before the steel is poured the required and calculated amounts of manganese, chromium, and other elements are added.

After the removal of the slag, molten steel is *poured* by allowing it to run into *ladles* (actually large buckets). Sometimes oxygen scavengers and elements that form alloy steels are added to the charge in the ladles. From the ladles the steel is poured into molds to form ingots. Blowholes, produced largely by carbon monoxide, may form as the ingots solidify. These can be prevented by adding scavengers that combine with oxygen and thus prevent the formation of carbon monoxide. Blowholes are also removed by rolling and drawing.

Slightly more than 90 per cent of the steel made in the United States is produced by the basic open-hearth process. Open-hearth steel is uniform in structure and is less likely to contain flaws than Bessemer steel. Some steel is produced in electric furnaces, which operate on the same principles in producing steel as the open-hearth furnaces, except for the use of electricity as a source of heat. The use of the electric furnace in steel manufacture is increasing but is still limited. About 2 per cent of all steel and above 20 per cent of the alloy steels are produced in such furnaces.

8. Crucible Steel

High-grade steel, containing up to 1.5 per cent of carbon, is made by melting the steel from the Bessemer converter or the open hearth in large crucibles. The required amounts of carbon and other elements



Courtesy of United States Steel Corporation

Figure 326 Pouring Steel into Ingot Molds

(chromium, manganese, tungsten, etc) are added and allowed to dissolve in, or alloy with, the iron The steel made in this manner has a uniformly high quality It is used mainly in the manufacture of tools and of articles such as springs, files, razor blades, and knives

9 Hardening and Tempering Methods

Steel ingots, after they have solidified, are placed in a soaking pit Here they are kept at red heat for some time in order that the strains and stresses produced during solidification may be relieved Afterwards, while still hot, the steel goes to the rolling mill where it is rolled, that is, worked into different shapes by being passed through steel rollers. Some may be drawn into wire or rod, and some may be forged

The properties of iron and steel depend, to a considerable extent, upon the physical state of the iron and upon the condition of the carbon At ordinary temperatures, the stable form of iron is soft This is called *alpha iron* or *ferrite* At temperatures above 900°, this modification of iron changes to *gamma iron*, which consequently is the form of iron in steels that are heated to high temperatures for some time This form of iron dissolves carbon up to about 1 5 to 2 per cent, and when rapidly cooled, crystallizes to give a solid solution of *cementite*, Fe_3C, and gamma iron This solution is called *austenite* Steel of this composition is made by quenching the hot metal in water or oil The composition remains unchanged during the cooling, since the change to alpha iron and the changes involving carbon do not have time to occur This steel is hard and brittle If steel is cooled slowly, the alpha modification of iron is produced, and the carbon is largely deposited as segregated crystals of *cementite* or as particles of graphite This variety of steel is softer, more pliable, and has a higher tensile strength than steel which has been cooled rapidly

If steel which has been cooled rapidly is reheated to temperatures between 200° and 325°, some changes occur in the composition, and the properties of the steel are modified accordingly The solid solution of cementite and iron is broken up to some extent by the crystallization of segregated cementite or graphite At the same time, some of the mechanical strains resulting from rapid cooling are also relieved By varying the temperature, the length of the period of heating, and the rate of cooling, these changes may be made to occur to different extents, and steels possessing varying degrees of hardness can be produced

Case-hardened steel is made by heating low-carbon steel in closed containers with powdered carbon and later quenching it in oil The steel takes up some of the carbon on its

TABLE 45

Alloy Steels

Element	Percentage	Properties of Steel
Silicon	1 – 2	Hard, strong
	12 – 15 (Duriron)	Resistant to corrosion, acids, etc
Cerium	70	Pyrotechnic, emits sparks when scratched
Nickel	1.5 – 4	Strong, resistant to corrosion, tough, low coefficient of expansion
Nickel-Chromium	1 – 1.5 and 0.2 to 0.7	Hard, tough, high tensile strength
	7 – 10 and 18	Stainless, strong
Chromium	1.5 – 5	Hard, strong, tough
	10 – 15	Stainless
Vanadium	0.1	Tough
Manganese	10 – 14	Hard, resistant, strong, tough
Tungsten	4 – 18	Hard, holds temper when heated.
Carbon	0.1 – 1.5	Hard
Molybdenum	6 – 7	Holds temper when heated
Lead	1 pt in 500	Easily machined
Titanium	0.1	Very hard

surface, thus producing a metal which has a thin layer of hard high-carbon steel on its surface and a core of strong, pliable, low-carbon steel. Steel treated in this manner is used to make axles, car wheels, and other articles that must be hard to resist wear and, at the same time, somewhat flexible to prevent breaking when subjected to sudden strains and shocks. A similar variety of steel is made by heating the metal in an atmosphere of ammonia. In this case the surface is hardened by the formation of iron nitride.

10. Alloy Steels

Some of the materials added to iron in the manufacture of steel act as purifiers or scavengers. Aluminum, silicon, titanium, and manganese are often added for this purpose. These substances insure the complete reduction of any iron oxide that might otherwise escape reduction. They react with available oxygen to form very stable oxides, thus preventing the formation of carbon monoxide, which would produce blowholes in the steel. The compounds formed by the oxidation of the scavengers are removed in the slag.

Other elements, usually metals, are also added. These remain in the steel and form alloys with the iron. The simplest steels contain small percentages of carbon and manganese. In order that steels may be produced that are hard and, at the same time, strong instead of brittle, chromium, nickel, manganese, vanadium, molybdenum, silicon, manganese, and uranium are added. For every ton of steel produced about 30 pounds of non-ferrous metals are added or used as coatings. By varying the number and percentages of these elements, it is possible to produce steel possessing practically any set of properties. Frequent mention of such steels has been made in discussing the chemistry of other metals. The composition and the important features of a few of these steels are summarized in Table 45. The percentages of the added elements vary considerably, and those given should be considered as typical of a few common alloys.

11. Properties of Pure Iron

Pure iron is scarcely ever prepared on a commercial scale and is not well known even in the laboratory. It may be made by re-

ducing pure ferric oxide with hydrogen and heating the product for some time in a vacuum to remove adsorbed hydrogen. It is also made by electrolysis, using iron electrodes and ferrous sulfate as the electrolyte. Wrought iron comes the nearest of the commercial forms of iron to possessing the properties of the pure metal. Pure iron melts at about 1530°, wrought iron at about 1500°, and pig iron at about 1100°. The pure metal has a silvery-white luster, and is malleable, ductile, and relatively soft. It possesses much stronger magnetic properties than any of the commercial forms of iron. Two of its allotropic modifications, alpha iron and gamma iron, have been mentioned in connection with the tempering of steel (page 740). In addition to these there is a third form, *delta iron*, which is stable above 1400°.

Chemically, iron is a relatively active metal. In this connection, the displacement of hydrogen from steam by hot iron, the burning of finely divided iron in air and in oxygen, its direct combination with sulfur and with moist chlorine, and its displacement of hydrogen from hydrochloric and sulfuric acids will be recalled as examples of its activity. Like some of the other metals (page 722) iron has a passive state, and when in this condition it does not react with dilute acids. It is made passive, for example, when it is dipped in fuming nitric acid. It becomes active again when it is scratched or struck. Iron forms two series of compounds in which it has a valence of positive 2 and positive 3, respectively. Its oxides and hydroxides are basic. Iron forms a few compounds in which its valence is apparently 4, e.g. $BaFeO_3$, and others in which the valence is 6, e.g. Na_2FeO_4. These compounds show that iron has a slight tendency to act in the same way that aluminum, zinc, lead, and other amphoteric metals act. These compounds are of little importance.

12 The Corrosion of Iron

The corrosion, or rusting, of pure iron is slow. Impure iron corrodes more rapidly but only in the presence of moisture. In pure water the reaction is slow, but solutions of electrolytes cause rapid corrosion.

Corrosion is probably the result of electrolysis. Metals higher in the electrochemical series than iron act as the cathode. Wherever they are located — as impurities in the iron — water molecules react with oxygen (dissolved) and remove electrons from the cathodes to form hydroxyl ions.

$$2\,H_2O + O_2 + 4\,e \longrightarrow 4\,OH^-$$

Iron, itself, acts as the anode, at which iron is converted into ferrous ions.

$$Fe \longrightarrow Fe^{++} + 2\,e$$

Ferrous hydroxide, $Fe(OH)_2$, is thus formed and is readily oxidized to $Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O$, hydrated ferric oxide, which is the principal component of iron rust. The water content of this compound varies, and therefore the number of molecules of water in the hydrate is represented by x. Because the reaction is one involving electrolysis, a solution of an electrolyte causes more rapid corrosion than pure water. The electrolyte is often only a solution of carbon dioxide (carbonic acid).

To protect iron from corrosion, it may be painted, alloyed with other metals, treated while hot with steam, which forms a protecting coat of Fe_3O_4 on the surface, covered with oil or grease, which excludes oxygen and water, or covered with a metal, as in tin plate or galvanized iron.

13 Oxides and Hydroxides of Iron

Ferrous oxide, FeO, is a black powder. It can be made by reducing ferric oxide with hydrogen at a temperature of 300° or lower, or by the decomposition of ferrous oxalate, FeC_2O_4. The corresponding hydroxide, $Fe(OH)_2$, is a white solid which may be precipitated by adding a soluble hydroxide to a solution of a ferrous salt. It tends to become a colloidal gel, resembling aluminum hydroxide in this respect. When allowed to stand in contact with the air, it turns green and

then brown as it is oxidized to hydrated ferric oxide or $Fe(OH)_3$

Ferric oxide, Fe_2O_3, is prepared by igniting ferric hydroxide, $Fe(OH)_3$, or by roasting pyrite, FeS_2, in the air It is an insoluble red powder. It occurs in nature as the important mineral hematite, which varies in color from brownish-red to black Iron rust and the iron ore, limonite, contain hydrated forms of the oxide, of which $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ and $2\ Fe_2O_3 \cdot 3\ H_2O$ are typical

Very pure, gritless ferric oxide is used commercially as jeweler's *rouge* and as *Venetian red* As the latter it is used as a pigment in paints for barns, bridges, railway cars, etc , and as a pigment for pottery and rubber Ferric hydroxide is precipitated as a reddish-brown gel when a soluble hydroxide is added to a solution of a ferric salt This substance, although usually assigned the formula $Fe(OH)_3$, is probably a mixture of the hydrated forms of ferric oxide The precipitate dissolves in acids but not in solutions of bases

The two oxides of iron are found together in nature as the mineral *magnetite*, Fe_3O_4 This substance is a compound whose composition is best represented by the formula Fe_2FeO_4 This compound is sometimes found on the surface of iron that is heated in the air It forms a durable, tightly adhering, and non-porous film on the object and protects it against rusting Such a film is found on gun barrels

14 Ferrous Sulfate, $FeSO_4$

The most widely used ferrous salt is the *sulfate*, $FeSO_4$ It is prepared by dissolving iron in dilute sulfuric acid and evaporating the solution Scrap iron may be used for this purpose, and a considerable quantity of commercial ferrous sulfate is recovered from the pickling baths in which sheet iron is dipped before it is galvanized or coated with enamel Ferrous sulfate is also prepared by the oxidation of moistened pyrite in the air The ferrous sulfate is later extracted from the mass with water The salt crystallizes from solution as the green hydrate, $FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$, which is called *green vitriol* The crystals lose the water of hydration when exposed to the air and become brown in color due to the oxidation of the ferrous sulfate. Solutions of the salts are not permanent, since the ferrous sulfate is readily oxidized to $Fe(OH)SO_4$, the basic ferric sulfate. To prevent this change, the solution is acidified with sulfuric acid and kept in contact with metallic iron Ferrous sulfate is used in the purification of water, where it acts in the same manner as aluminum sulfate (page 179) It is also used in medicine, as a disinfectant, as a weed killer and wood preservative, in the manufacture of black inks and dyes, and as a reducing agent in the laboratory and in commercial operations When used in inks, tannin is also added This reacts with ferrous sulfate to form the ferrous salt of tannic acid This salt is oxidized to ferric tannate, which is black, but this change is prevented in the ink by the addition of sulfuric acid and a protective colloid, such as gum arabic A blue dye is added to give the ink a color when it is first used in writing After standing on the paper for some time, the ferrous tannate is oxidized to the black ferric salt

Bluish-green crystals of the double salt, *ferrous ammonium sulfate*, $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6\ H_2O$, separate from a solution containing equimolecular amounts of ammonium and ferrous sulfates This substance is stable in the air, and for this reason is preferable to ferrous sulfate in analytical chemistry.

15 Ferrous Chloride, $FeCl_2$

This salt crystallizes as the hydrate, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, from solutions made by dissolving iron in hydrochloric acid The crystals of the pure, hydrated salt are blue, but they turn green in the air as oxidation progresses The anhydrous salt is prepared by the action of hydrogen chloride upon iron The salt is used as a reducing agent and, in a limited way, as a mordant

16 Other Ferrous Compounds

Ferrous sulfide, FeS, from which hydrogen

sulfide is prepared, is made by heating iron filings with sulfur. It is precipitated as a black compound, when hydrogen sulfide is passed into an alkaline solution of a ferrous salt. Natural ferrous sulfide is called *pyrrhotite*. *Ferrous carbonate*, $FeCO_3$, occurs in nature as *siderite*, and may be precipitated from solutions of ferrous salts by soluble carbonates. It is soluble in the presence of an excess of carbon dioxide because, like calcium carbonate, it forms the bicarbonate $Fe(HCO_3)_2$. Water which comes from beneath the surface of the earth frequently contains the bicarbonate in solution and is called *chalybeate* water. When it reaches the air, carbon dioxide is lost, and $FeCO_3$ is first produced. By a series of reactions involving oxidation and hydrolysis, the iron is finally deposited as ferric hydroxide or hydrated ferric oxide.

17. Ferric Chloride, $FeCl_3$

This is the most important ferric salt. It is made by the action of chlorine upon iron. This reaction gives the anhydrous salt as black crystals. The salt can be sublimed when heated. It is very soluble in water and forms several hydrates. The most familiar hydrate, from which solutions of ferric chloride usually are prepared in the laboratory, is $FeCl_3 \cdot 6\ H_2O$. When the hydrate is heated, hydrolysis occurs and HCl is liberated. When the material is heated to dryness, only the oxide remains. In solution, the salt is also strongly hydrolyzed. It is used as a mordant, as a reagent in chemical analysis, and in medicine. "Tincture of iron" is a solution of ferric chloride in an alcohol-water mixture. It is used in medicine as a tonic and in the treatment of anemia. It is also used to coagulate the blood in cases of severe bleeding.

18. Ferric Sulfate, $Fe_2(SO_4)_3$

This salt is produced by oxidizing ferrous sulfate. Since it does not crystallize satisfactorily from solutions, it is usually converted into alums, such as ferric ammonium alum, $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$ or iron alum, $KFe(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$. These are readily separated from solutions as well-formed crystals. They are used as oxidizing agents in a few reactions in analytical chemistry.

19. Complex Iron Cyanides

The preparation and properties of the ferrocyanides and ferricyanides were discussed in the chapter which dealt with the compounds of nitrogen. Our interest in these substances at present is in their use in tests for ferrous and ferric ions. Ferrocyanide ion reacts with ferric ion to form a dark blue precipitate called *Prussian blue*. This substance is *ferric ferrocyanide*.

$$4\ (Fe^{+++} + 3\ Cl^-) + 3\ (4\ K^+ + Fe(CN)_6^{-4}) \longrightarrow 12\ (K^+ + Cl^-) + Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \downarrow$$

Ferricyanide reacts with ferrous ion to form the dark blue insoluble compound called *Turnbull's blue*. This substance is *ferrous ferricyanide*.

$$3\ (Fe^{++} + SO_4^{=}) + 2\ (3\ K^+ + Fe(CN)_6^{-3}) \longrightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2 \downarrow + 3\ (2\ K^+ + SO_4^{=})$$

Ferrous ferrocyanide, if pure, is white, and ferric ferricyanide is a soluble green compound. Since ferrous ion does not form a blue precipitate with ferrocyanide, the two valence-states of iron can be detected by means of the two reactions shown in these equations. Ferric ions are also detected by means of potassium thiocyanate, KCNS, with which it forms the blood-red, soluble compound, $K_3^+Fe(SCN)_6^{-3}$.

Prussian blue is used as bluing and as a pigment in paints.

20. Blue Prints

The paper which is used in making blue prints is made sensitive to light by dipping it in a solution containing ferric ammonium citrate and potassium ferricyanide. The paper is then dried in the dark. It is covered with a mixture of the two salts and ferric ferricyanide, which gives it a green color. A sheet of this paper is covered with tracing cloth, upon which the design to be blue-printed has been drawn, and exposed to the light. The ferric compound is reduced to the

ferrous state, wherever light passes through the tracing cloth and strikes the paper There is no change beneath the lines in the drawing The paper is developed by being dipped in water. This brings about a reaction between ferrous and ferricyanide ions, forming insoluble Turnbull's blue wherever the ferrous salt has been made. At other points, where there has been no reduction, the unchanged substances are completely removed by dissolving in the water. The blue print, therefore, is like a photographic negative in that white regions on the paper correspond to black portions of the original

COBALT

21. History and Occurrence

The name of this element is derived from the German word *kobold*, which means "a goblin." For a long time, the minerals from which cobalt was finally prepared resisted all efforts to decompose them, and it was thought that goblins and devils carefully guarded the minerals and thwarted man's attempts to liberate the metal Brandt succeeded in preparing the element in 1735 Cobalt occurs in nature in many minerals that contain compounds of iron, nickel, silver, arsenic, and copper The common cobalt minerals are compounds of the element with sulfur or arsenic *cobaltite*, CoAsS, *smaltite*, $CoAs_2$, and *linnaeite*, Co_3S_4 The richest deposits of these minerals are in Ontario, Canada The ores of this region contain large amounts of silver, and cobalt is produced as a by-product of the silver smelters Cobalt is also produced from ores mined in the Belgian Congo, and large, undeveloped deposits are located elsewhere in Africa

22 Metallurgy

The cobalt ores of Ontario are smelted in a small blast furnace, from which the silver is recovered as bullion, and the other metals are collected as a complex mixture of arsenides and sulfides The latter is roasted with suitable fluxes to remove arsenic and iron Heating it with sodium chloride converts the cobalt and nickel into chlorides, which are extracted with water The nickel and cobalt are then precipitated as $Co(OH)_2$ and $Ni(OH)_2$ The separation of these two metals is extremely difficult. In the Mond process the oxides are reduced with water gas, and nickel is removed by forming the volatile carbonyl, $Ni(CO)_4$ in an atmosphere of carbon monoxide Metallic cobalt is made by the Goldschmidt process or by the reduction of the oxide with carbon

23. Properties and Uses

Pure cobalt is silvery-gray, malleable, ductile, and magnetic at ordinary temperatures It melts at 1480° Like iron, it displays the phenomenon of passivity It is less readily oxidized than iron It reacts with oxygen to form Co_3O_4, which is analogous to Fe_3O_4 When it is heated to redness, it slowly displaces hydrogen from steam, and at ordinary temperatures it reacts slowly with nonoxidizing acids It also combines directly, at different temperatures, with the halogens, carbon, and sulfur

Cobalt is not widely used Its use in making *carbaloy* has been mentioned in the discussion of tungsten (page 727) Its most important use is in the manufacture of *stellite*, an alloy containing iron, cobalt, and varying percentages of metals such as chromium, nickel, tungsten, and molybdenum Stellite is used in making high-speed cutting tools, surgical instruments, etc A coat of stellite is sometimes placed on iron and steel to form a hard surface that resists abrasion The coating of metals with stellite is called *stelliting*

24 Compounds of Cobalt

The oxides of cobalt are CoO, Co_2O_3, CoO_2, and Co_3O_4 The last of these is a compound, $CoO.Co_2O_3$, or 2 CoO CoO_2 The monoxide is used to produce a blue color in glass, enamels, and glazes, and in painting blue designs on china. In all of these cases,

the blue color is due to the formation of a cobaltous silicate. Powdered blue cobalt glass is called *smalt* and is used for similar purposes and as a pigment. The trioxide, Co_2O_3, is made by heating $Co(NO_3)_2$. When the hydroxide, $Co(OH)_3$ is heated to drive off water, Co_3O_4 instead of Co_2O_3 is formed. The dioxide is made by the action of vigorous oxidizing agents upon cobaltous compounds in alkaline solutions. Although cobalt forms cobaltites, in which it acts as a non-metal, the principal compounds of the element are salts in which cobalt acts as a metal. The cobaltic salts are unstable and are not well known. The cobaltous salts, such as $CoSO_4$ and $CoCl_2$, are easily prepared and are the most important compounds of the element. The anhydrous salts are blue and the hydrates are red. Cobalt forms many complex salts in which its valence is 2 or 3. Examples of these complexes are $Na_3Co(CN)_6$, $Co(NH_3)_6Cl_3$, and $K_3Co(NO_2)_6$. Potassium cobalti-nitrite, $K_3Co(NO_2)_6$, dissolves only slightly. This complex salt is formed whenever a cobaltous salt, a potassium salt, and a nitrite are brought together in a solution containing acetic acid. This reaction is used as a test for both potassium and cobaltous ion.

In qualitative analysis, cobalt is precipitated as the sulfide in the group with iron, zinc, manganese, and nickel. The sulfides of nickel and cobalt do not precipitate in moderately acid solutions, but when they are once formed they are dissolved by acids only slowly. Advantage is taken of this behavior in separating cobalt and nickel from iron and other metals. Cobalt may then be detected by precipitating it as $K_3Co(NO_2)_6$, since nickel forms no precipitate under the conditions that are used in forming this compound.

NICKEL

Nickel ores, like those of cobalt, are difficult to reduce; consequently, early efforts to produce the metal which they contain were unsuccessful. It was thought that these minerals contained copper and so they were called *kupfernickel*, a German word from which the element nickel derives its name. *Kupfer* refers to copper, and *nickel* to the devil which was thought to prevent the preparation of copper from the mineral. The element was first prepared in 1857 by Cronstedt.

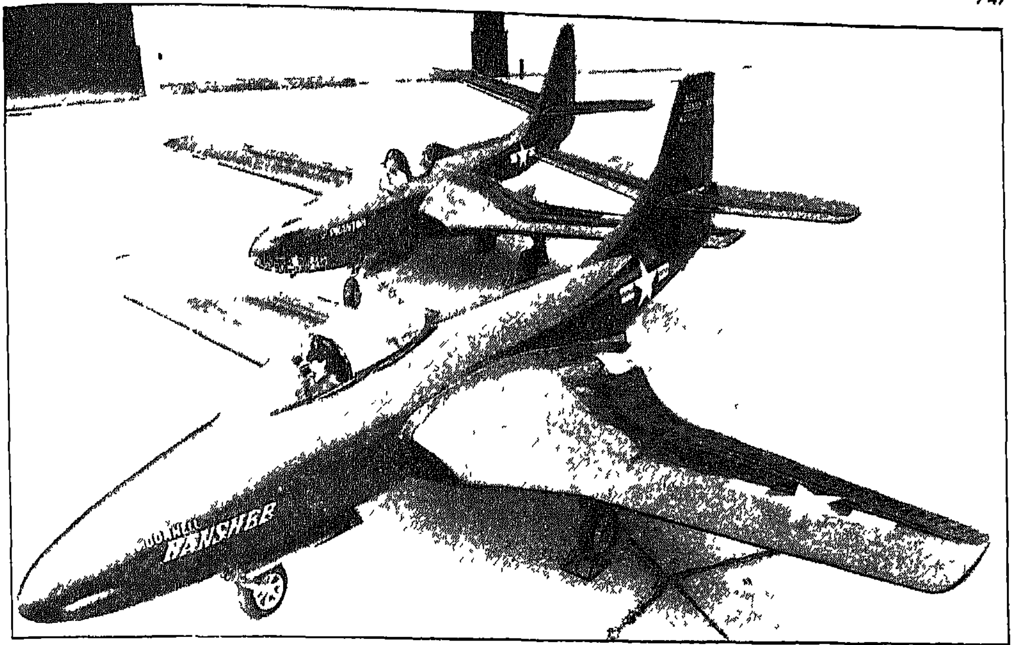
Nickel occurs in meteorites as an alloy with iron, in *garnierite*, $NiO \cdot MgO.SiO_2 \cdot nH_2O$; and in other minerals in which it is associated with cobalt, copper, iron, and silver as complex sulfides and arsenides. The largest part of the world's supply of nickel is obtained at present from deposits in Ontario, Canada, which contain a mineral composed of the sulfides of iron, nickel, and copper. Some nickel is recovered in the electrolytic refining of copper.

25 Metallurgy

The Canadian ores are roasted and smelted in a blast furnace. This yields a matte of the sulfides of nickel and other metals. The matte is then mixed with silica and treated in a Bessemer converter, in which iron is oxidized and converted into slag. The enriched nickel matte is then further heated and the nickel sulfide is oxidized to the oxide. In another process the matte is heated with sodium sulfide, which dissolves the sulfide of copper and leaves the sulfide of nickel. The residue containing the nickel is then thoroughly roasted to form the oxide, which is reduced by means of carbon. Still another method is the Mond process, which has been described in the section dealing with cobalt. The nickel carbonyl, which is formed in this process, is decomposed, when it is heated, into pure nickel.

26 Properties and Uses

Nickel is a silvery, hard metal, which takes a high polish. It is malleable and can be welded with iron. Like iron and cobalt, it is highly magnetic. It melts at 1452°. It is not attacked by air under ordinary condi-



Courtesy of The International Nickel Company, Inc

Figure 327 Nickel Alloys Used in Jet Plane Engines Resist the Destructive Effect of High Temperatures

tions, but very finely divided nickel ignites spontaneously. In its action upon steam and dilute acids, it resembles cobalt very closely, although it is less reactive towards all of these. It dissolves readily in dilute nitric, but is made passive by the concentrated acid. It is not attacked by fused alkali, and for this reason crucibles made of nickel are used in the laboratory when such fusions have to be made.

Nickel is used in making several varieties of alloy steels and many other alloys. *Monel metal*, which contains essentially nickel and copper with small percentages of iron, is one of the most important nickel alloys with non-ferrous metals. This alloy is familiar as a covering for kitchen sinks and soda fountains, but it is more widely used for blades of propellers and turbines, steam lines, valves, and many forms of hardware. *German silver* is an alloy of copper, nickel, and zinc. The alloy used for nickel coinage (U S) contains 25 per cent of nickel and 75 per cent of copper. *Constantan* (Ni 40, Cu 60) is used in making thermocouples. *Manganin* (Ni 4, Cu 84, Mn 12) is used as electrical resistance in heating devices in the same way that *nichrome* (page 722) is used. *Invar* is a high-nickel steel (Ni, 36). There are several hundred such alloys, each specifically adapted to some purpose. *Platinite*, containing iron and about 44 per cent of nickel, is used in electric light bulbs, and wherever metal must be sealed in glass as lead-in wires.

Nickel is also used extensively to electroplate iron, copper, and other metals. The nickel coating is attractive because it can be highly polished, and it is resistant to corrosion. Chromium plating has replaced nickel plating to a considerable extent, but has not reduced the use of nickel materially in this respect, since an article which is to be chromium plated is usually plated first with nickel. An active, finely divided nickel powder is produced by reducing the oxide with hydrogen below 300°. This material is used as a catalyst in the hydrogenation of fats (page 588) and in the separation of

hydrogen from the carbon monoxide in water gas (page 111)

27. Compounds of Nickel

Nickel has a valence of positive 2 in almost all of its compounds It forms the monoxide, NiO, when it is heated in air This oxide and the hydroxide, $Ni(OH)_2$, are basic The trioxide, NiO_2, is produced by the action of strong oxidizing agents upon nickel salts in an alkaline solution The Edison storage battery uses electrodes of iron and nickel trioxide with a bath of sodium hydroxide instead of lead, lead dioxide, and sulfuric acid, the active substances in the ordinary "lead" storage battery Nickel also forms the oxides Ni_2O_3 and Ni_3O_4 The dioxide has feeble acidic properties and forms compounds called nickelites, when fused with the carbonates of certain metals The nickelous salts are usually green or blue in color The most familiar of these are $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$, and nickel ammonium sulfate, $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$ The last of these is used in the solution from which nickel is plated Nickel combines with carbon monoxide at 50° or lower to form nickel carbonyl, $Ni(CO)_4$ Like iron and cobalt, it forms many complex compounds Nickel sulfide resembles cobalt sulfide in behavior The most widely used reagent for the detection of nickelous ion, Ni^{++}, is a solution of dimethylglyoxime,

$$\begin{array}{l} CH_3 - C = N - OH \\ \qquad\quad | \\ CH_3 - C = N - OH \end{array}$$

Nickel replaces the two hydrogen atoms of the hydroxyl groups of this substance and forms a red precipitate of a nickel salt of dimethylglyoxime

THE PLATINUM FAMILY

Ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, and platinum are known as the *platinum metals*, since they have very similar properties and are found naturally together Although there are some likenesses between these metals and iron, cobalt, and nickel, the difference in activity is very pronounced, the platinum metals being the most noble of the metals.

28. Occurrence and Metallurgy

These metals occur usually in the free state Platinum is found as nuggets or small grains in alluvial sands It is not pure but is alloyed with the other platinum metals, with gold, and with other metals Platinum is found in the combined state in one mineral, the arsenide, *sperrylite*, $PtAs_2$ The most important deposits of platinum are in the Ural Mountains of Russia, in Colombia, and in South Africa Minor deposits occur in some of the western parts of the United States Canada produces platinum as a by-product of the smelting of the nickel ores of Ontario, and some is produced during the electrolytic refining of copper, nickel, and gold The source of the other members of the family is crude, native platinum, with which they are alloyed

To separate platinum from the other metals with which it occurs, the native ore is first washed in running water in sluices, or it is panned to remove the sand and other materials in which the platinum particles are found The metal is then treated with aqua regia which dissolves the platinum, forming chloroplatinic acid, H_2PtCl_6 Some of the other metals also dissolve but osmium and iridium, which are usually present in larger amounts than the others, are left as an undissolved alloy The platinum is then precipitated as ammonium chloroplatinate, $(NH_4)_2PtCl_6$, by adding ammonium chloride When this precipitate is heated, it decomposes, and the platinum is set free When made in this way the metal is spongy and lacks its usual brilliant luster The massive, compact metal is made by melting the spongy material in an electric furnace.

29. Platinum, Properties and Uses

Platinum is a white metal Its density is

very high (21.45 g. per cc.), and its melting point is 1755°. It is somewhat harder than gold, but it can be drawn readily into wire or hammered into sheets. In its finely divided state it adsorbs gases readily. Its catalytic effect upon reactions, such as the combination of hydrogen and oxygen, is undoubtedly due to this property. Its use as a catalyst in the production of sulfuric acid by the contact process and in the oxidation of ammonia by the Ostwald process will be recalled from earlier chapters. The red-hot metal is not attacked by oxygen, and it does not dissolve in the simple acids, not even in hot nitric acid. Free chlorine reacts with it to form platinum tetrachloride, $PtCl_4$. It dissolves in aqua regia, forming chloroplatinic acid, H_2PtCl_6. When heated with fused alkali hydroxides or nitrates, it is converted into platinates, such as Na_2PtO_3. Because of its resistance to the effects of air and most reagents, and because of its high melting point, platinum is used in the manufacture of crucibles, wire, and foil for many laboratory purposes. These must be used, of course, with due regard for the effect of fused alkalies, free chlorine, and metals, many of which alloy with platinum. At elevated temperatures the metal combines with phosphorus, sulfur, carbon, and silicon. Mixtures in which metals or these four nonmetals may be liberated by reduction should never be heated in platinum crucibles.

Platinum is used in dentistry and in the manufacture of jewelry, X-ray tubes, crucibles and dishes for laboratory use, and electrical apparatus. It is also useful as a catalyst in many reactions. Since the metal has the same coefficient of expansion as glass, it is used wherever metal must be sealed in glass, as, for example, in making the electrodes in electric lamps, X-ray tubes, neon signs, and electrical discharge tubes of all kinds. Certain alloys have replaced it in some forms of scientific apparatus; tantalum is also used for similar purposes. An alloy of gold and palladium is used as a substitute for platinum in crucibles. A small sheet of platinum covered with finely divided *platinum black* and saturated with hydrogen is used as the hydrogen electrode in electrical cells. The use of finely divided platinum or fine wire in gas lighters depends upon the ability of the metal to adsorb oxygen and hydrogen or other combustible gases.

30. Compounds of Platinum

The valence of platinum is always positive and may be 1, 2, 3, 4, or 6. The only important compounds of the metal are those in which its valence is 2 or 4. It forms an extremely large number of complex compounds. The tendency to form platinates when heated with a mixture of an alkali hydroxide and the nitrates of an alkali metal, or with other strong oxidizing agents, indicates a slight acid-forming property. It forms two chlorides, $PtCl_2$ and $PtCl_4$. Both of these react with an excess of HCl to form complex acids, $PtCl_2$ forming *chloroplatinous* acid and $PtCl_4$ forming *chloroplatinic* acid. Each of these acids forms a series of salts, e.g. K_2PtCl_4 and K_2PtCl_6. The chloroplatinates are the most important compounds of the metal.

31. Ruthenium

Ruthenium is a gray, hard, brittle metal. The valence of the metal in its compounds may be positive 2, 3, 4, 6, 7, or 8. In its higher valence states the element acts in much the same manner as hexavalent and heptavalent manganese, forming ruthenates, Na_2RuO_4, and perruthenates, $NaRuO_4$. The tetroxide, RuO_4, appears to be neither basic nor acidic. In its lower valences (2 and 3) ruthenium forms metallic salts, such as $RuCl_2$ and $RuCl_3$. The dioxide, RuO_2, is amphoteric.

32. Osmium

Osmium is the heaviest of the metals (density 22.48), and is hard enough to scratch glass. It forms *osmates* (K_2OsO_4), chlorides and fluorides ($OsCl_2$, $OsCl_4$, OsF_8, and $OsCl_8$), oxides OsO, Os_2O_3, OsO_2, and OsO_4, and

many complex compounds The tetroxide, OsO_4, in which osmium apparently has a valence of 8, is volatile It is sometimes called *osmic* acid, although it does not act as an acid It is a very active oxidizing agent and is used to harden and stain biological materials. The octafluoride and octachloride are also volatile and resemble true salts very little Osmium tetrachloride reacts with an excess of the chloride ion to form the complex ion, $OsCl_6^{=}$. This ion is found in the chlorosmiates, e g K_2OsCl_6, which are analogous to the chloroplatinates.

33. Rhodium

This metal is softer than osmium or ruthenium and melts at a lower temperature. It looks like aluminum, but of course is much more noble In its principal compounds the element has a valence of 2 or 4 Chlorine attacks the metal more readily than it does platinum, forming the trichloride, $RhCl_3$ Like the other metals of the family, rhodium forms many complex compounds

34. Iridium

This metal is silvery-white and is somewhat softer than osmium. It is sometimes used, in the form of an alloy with platinum or gold, to make crucibles and other laboratory articles, which are usually made of pure platinum Pen points are tipped with a very hard alloy of iridium and osmium, called *iridosmine* Iridium is the most expensive of the platinum metals In its compounds iridium has a valence of 3 or 4. It forms the following representative compounds $IrCl_3$; Ir_2O_3, K_3IrCl_6, IrO_2, K_2IrCl_6; and Na_2IrO_3

35 Palladium

This metal closely resembles platinum It is soft and malleable and melts at a lower temperature than any other member of the family It has a pronounced tendency to adsorb many gases, especially hydrogen (page 112) The most abundant and least expensive of the six metals of the family, it is used in dentistry, in the manufacture of scientific instruments and jewelry, and as a catalyst In its compounds palladium has a valence of 2 or 4. It is more strongly basic than the others; it dissolves in boiling nitric acid to form $Pd(NO_3)_2$, while the others are insoluble Other typical compounds are K_2PdCl_4, K_2PdCl_6, PdO, and PdO_2

Review Exercises

1 What are the principal ores of iron? In what other forms does the element occur in nature?

2 Write the equations for the reactions that occur in the blast furnace and indicate the portion of the furnace where each reaction occurs

3 What is the advantage of height in the blast furnace? Why should the furnace be operated as nearly continuously as possible?

4 What are the products of the blast furnace?

5 Compare the properties and composition of pig iron, wrought iron, and steel

6 Explain the furnaces used and the reactions involved in the two principal processes for making steel What are the relative advantages and disadvantages of each of these?

7. What changes occur in the heat treatment of steels? What is case-hardened steel?

8 Identify Venetian red, duriron, green vitriol, crucible steel, malleable cast iron, stellite, Prussian blue, cementite, invar

9 Why is aluminum sometimes used in the manufacture of steel? What other substances are used for the same purpose?

10 How would you determine whether or not there was any ferrous sulfate in a sample of ferric sulfate?

11 Summarize the properties of nickel and cobalt, comparing them with those of iron Which of these elements resembles iron more closely? State one or two facts to support your answer

12 What are the sources of nickel and cobalt? How are they used?

13 What are the sources of the metals of the platinum family? How do these elements differ from iron, cobalt, and nickel?

14 Name three chemical properties of platinum Name two or three of its most important compounds.

References for Further Reading

Boylston, H M , *Introduction to the Metallurgy of Iron and Steel.* New York. John Wiley and Sons, Inc , 1926

Bullens, D K , *Steel and Its Heat Treatment,* vols I and II New York John Wiley and Sons, Inc , 1938 39

Camp, J M , and C B Francis, *The Making, Shaping, and Treating of Steel* Pittsburgh Carnegie Steel Company, 1925

Howe, H E , *Chemistry in Industry,* vol I, chap XI

Stoughton, B , *Metallurgy of Iron and Steel.* New York McGraw-Hill Book Company, 1923

Walker, J. B , *Story of Steel* New York Harper and Brothers, 1926

Cobalt *Chem and Met Eng* , **24,** 439 (1921), **29**, 1135 (1923)

Iron Ores *J Chem Ed* , **10**, 195, 288 (1933).

Nickel *J Chem Ed* , **8**, 1749, 1954, 2325 (1931)

Pig Iron *J. Chem. Ed* , **8**, 143 (1931)

Platinum Metals *J Chem Ed* , **5**, 1371 (1928)

Steel Alloys *J Chem Ed*, **4**, 583 (1927), *Chem and Met Eng* , **30**, 186, 316, 391 (1924).

APPENDIX

APPENDIX

TABLE I

Vapor Pressure of Water at Different Temperatures

Temperature (degrees C.)	Vapor Pressure (mm. of mercury)	Temperature (degrees C.)	Vapor Pressure (mm. of mercury)	Temperature (degrees C.)	Vapor Pressure (mm. of mercury)
0	4.58	22	19.83	40	55.32
5	6.54	23	21.07	45	71.88
10	9.21	24	22.38	50	92.51
11	9.84	25	23.76	55	118.04
12	10.52	26	25.21	60	149.38
13	11.23	27	26.74	65	187.54
14	11.99	28	28.35	70	233.70
15	12.79	29	30.04	75	289.10
16	13.63	30	31.82	80	355.10
17	14.53	31	33.70	85	433.60
18	15.48	32	35.66	90	525.76
19	16.48	33	37.73	95	633.90
20	17.54	34	39.90	100	760
21	18.65	35	42.18		

TABLE II

Solubility Products*

Compound	Solubility (Product)	Compound	Solubility (Product)
Aluminum hydroxide, $Al(OH)_3$	1×10^{-15}	Ferrous sulfide, FeS	4×10^{-10}
Arsenic trisulfide, As_2S_3	4×10^{-29}	Lead chloride, $PbCl_2$	1×10^{-4}
Antimony trisulfide, Sb_2S_3	3×10^{-27}	Lead chromate, $PbCrO_4$	2×10^{-11}
Barium carbonate, $BaCO_3$	8×10^{-6}	Lead sulfate, $PbSO_4$	1×10^{-8}
Barium chromate, $BaCrO_4$	2×10^{-10}	Lead sulfide, PbS	3×10^{-28}
Barium oxalate, BaC_2O_4	2×10^{-7}	Magnesium hydroxide, $Mg(OH)_2$	1×10^{-11}
Barium sulfate, $BaSO_4$	1×10^{-10}	Manganese sulfide, MnS	2×10^{-15}
Bismuth sulfide, Bi_2S_3	5×10^{-33}	Mercuric sulfide, HgS	4×10^{-55}
Cadmium sulfide, CdS	4×10^{-29}	Nickel sulfide, NiS	2×10^{-24}
Calcium carbonate, $CaCO_3$	1×10^{-8}	Silver chloride, $AgCl$	1×10^{-10}
Calcium chromate, $CaCrO_4$	2×10^{-2}	Silver sulfide, Ag_2S	2×10^{-49}
Calcium oxalate, CaC_2O_4	2×10^{-9}	Strontium carbonate, $SrCO_3$	1×10^{-9}
Calcium sulfate, $CaSO_4$	6×10^{-5}	Strontium chromate, $SrCrO_4$	3×10^{-5}
Cobalt sulfide, CoS	3×10^{-26}	Strontium oxalate, SrC_2O_4	6×10^{-8}
Cupric sulfide, CuS	9×10^{-15}	Strontium sulfate, $SrSO_4$	3×10^{-7}
Ferric hydroxide, $Fe(OH)_3$	1×10^{-36}	Zinc sulfide, ZnS	1×10^{-23}

* The principle of the solubility product can be applied only to the saturated solutions of slightly soluble substances. For such substances, the value of the solubility product can be calculated from the solubility expressed as gram-molecular weights per liter. Since the saturated solutions of slightly soluble substances are very dilute, we may assume that they are completely ionized; the Debye-Huckel theory, of course, regards them as actually 100 per cent ionized. The solubility products in this table have been calculated for 18°–20°.

FOUR-PLACE LOGARITHMS OF NUMBERS

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	PP 1	PP 2	PP 3	PP 4	PP 5	PP 6	PP 7	PP 8	PP 9
10	0000	043	086	128	170	212	253	294	334	374	4	8	12	17	21	25	Use direct interpolation for greater accuracy for numbers between 1 000 and 2 000		
1	414	453	492	531	569	607	645	682	719	755	4	8	11	15	19	23			
2	792	828	864	899	934	969	*004	*038	*072	*106	3	7	10	14	17	21			
3	1139	173	206	239	271	303	335	367	399	430	3	6	10	13	16	19			
4	461	492	523	553	584	614	644	673	703	732	3	6	9	12	15	18			
15	761	790	818	847	875	903	931	959	987	*014	3	6	8	11	14	17			
6	2041	068	095	122	148	175	201	227	253	279	3	5	8	11	13	16			
7	304	330	355	380	405	430	455	480	504	529	2	5	7	10	12	15			
8	553	577	601	625	648	672	695	718	742	765	2	5	7	9	12	14			
9	788	810	833	856	878	900	923	945	967	989	2	4	7	9	11	13			
20	3010	032	054	075	096	118	139	160	181	201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
1	222	243	263	284	304	324	345	365	385	404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
2	424	444	464	483	502	522	541	560	579	598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
3	617	636	655	674	692	711	729	747	766	784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
4	802	820	838	856	874	892	909	927	945	962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	979	997	*014	*031	*048	*065	*082	*099	*116	*133	2	4	5	7	9	10	12	14	16
6	4150	166	183	200	216	232	249	265	281	298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
7	314	330	346	362	378	393	409	425	440	456	2	3	5	6	8	9	11	12	14
8	472	487	502	518	533	548	564	579	594	609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
9	624	639	654	669	683	698	713	728	742	757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	771	786	800	814	829	843	857	871	886	900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
1	914	928	942	955	969	983	997	*011	*024	*038	1	3	4	5	7	8	10	11	12
2	5051	065	079	092	105	119	132	145	159	172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
3	185	198	211	224	237	250	263	276	289	302	1	3	4	5	7	8	9	11	12
4	315	328	340	353	366	378	391	403	416	428	1	2	4	5	6	8	9	10	11
35	441	453	465	478	490	502	514	527	539	551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
6	563	575	587	599	611	623	635	647	658	670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
7	682	694	705	717	729	740	752	763	775	786	1	2	4	5	6	7	8	9	11
8	798	809	821	832	843	855	866	877	888	899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
9	911	922	933	944	955	966	977	988	999	*010	1	2	3	4	5	7	8	9	10
40	6021	031	042	053	064	075	085	096	107	117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
1	128	138	149	160	170	180	191	201	212	222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	232	243	253	263	274	284	294	304	314	325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
3	335	345	355	365	375	385	395	405	415	425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
4	435	444	454	464	474	484	493	503	513	522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	532	542	551	561	571	580	590	599	609	618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
6	628	637	646	656	665	675	684	693	702	712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
7	721	730	739	749	758	767	776	785	794	803	1	2	3	4	5	6	7	7	8
8	812	821	830	839	848	857	866	875	884	893	1	2	3	4	5	6	7	7	8
9	902	911	920	928	937	946	955	964	972	981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	990	998	*007	*016	*024	*033	*042	*050	*059	*067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
1	7076	084	093	101	110	118	126	135	143	152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
2	160	168	177	185	193	202	210	218	226	235	1	2	3	3	4	5	6	7	7
3	243	251	259	267	275	284	292	300	308	316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
4	324	332	340	348	356	364	372	380	388	396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

FOUR-PLACE LOGARITHMS OF NUMBERS

N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	PP 1	PP 2	PP 3	PP 4	PP 5	PP 6	PP 7	PP 8	PP 9
55	7404	412	419	427	435	443	451	459	466	474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
6	482	490	497	505	513	520	528	536	543	551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
7	559	566	574	582	589	597	604	612	619	627	1	1	2	3	4	5	5	6	7
8	634	642	649	657	664	672	679	686	694	701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
9	709	716	723	731	738	745	752	760	767	774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	782	789	796	803	810	818	825	832	839	846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
1	853	860	868	875	882	889	896	903	910	917	1	1	2	3	3	4	5	6	6
2	924	931	938	945	952	959	966	973	980	987	1	1	2	3	3	4	5	5	6
3	993	*000	*007	*014	*021	*028	*035	*041	*048	*055	1	1	2	3	3	4	5	6	6
4	8062	069	075	082	089	096	102	109	116	122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	129	136	142	149	156	162	169	176	182	189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
6	195	202	209	215	222	228	235	241	248	254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
7	261	267	274	280	287	293	299	306	312	319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
8	325	331	338	344	351	357	363	370	376	382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
9	388	395	401	407	414	420	426	432	439	445	1	1	2	3	3	4	4	5	6
70	451	457	463	470	476	482	488	494	500	506	1	1	2	3	3	4	4	5	6
1	513	519	525	531	537	543	549	555	561	567	1	1	2	3	3	4	4	5	6
2	573	579	585	591	597	603	609	615	621	627	1	1	2	3	3	4	4	5	6
3	633	639	645	651	657	663	669	675	681	686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
4	692	698	704	710	716	722	727	733	739	745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	751	756	762	768	774	779	785	791	797	802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
6	808	814	820	825	831	837	842	848	854	859	1	1	2	2	3	3	4	4	5
7	865	871	876	882	887	893	899	904	910	915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
8	921	927	932	938	943	949	954	960	965	971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
9	976	982	987	993	998	*004	*009	*015	*020	*025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	036	042	047	053	058	063	069	074	079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
1	085	090	096	101	106	112	117	122	128	133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
2	138	143	149	154	159	165	170	175	180	186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
3	191	196	201	206	212	217	222	227	232	238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
4	243	248	253	258	263	269	274	279	284	289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	294	299	304	309	315	320	325	330	335	340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
6	345	350	355	360	365	370	375	380	385	390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
7	395	400	405	410	415	420	425	430	435	440	1	1	2	2	3	3	4	4	5
8	445	450	455	460	465	469	474	479	484	489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
9	494	499	504	509	513	518	523	528	533	538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
9.0	542	547	552	557	562	566	571	576	581	586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
1	590	595	600	605	609	614	619	624	628	633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
2	638	643	647	652	657	661	666	671	675	680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
3	685	689	694	699	703	708	713	717	722	727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
4	731	736	741	745	750	754	759	763	768	773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
9.5	777	782	786	791	795	800	805	809	814	818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
6	823	827	832	836	841	845	850	854	859	863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
7	868	872	877	881	886	890	894	899	903	908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
8	912	917	921	926	930	934	939	943	948	952	0	1	1	2	2	3	3	3	4
9	956	961	965	969	974	978	983	987	991	996	0	1	1	2	2	3	3	3	4
N	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7	8	9

INDEX

Absolute alcohol, 584
Absolute density of gases, 12
Acetaldehyde, 585
Acetanilide, 591
Acetic acid, 571, 586
  amino, 601
  esters, 588
  glacial, 587
Acetic anhydride, 616
Acetone, 586
Acetylene, 311, 570
Acid,
  acetic, 571, 586
  amino, 601
  anhydride, 158
  arsenic, 522
  arsenious, 522
  ascorbic, 601
  benzoic, 591
  bismuthic, 527
  boric, 540
  bromic, 372
  butyric, 587
  caproic, 587
  carbolic, 594
  carbonic, 304
  chloric, 369
  chloroauric, 686
  chloroplatinic, 718
  chloroplatinous, 719
  chlorostannic, 712
  chlorous, 369
  chromic, 724
  citric, 587
  columbic, 721
  cyanic, 189
  dibasic, 305
  dichromic, 725
  fatty, 586, 587
  fluosilicic, 532
  fluotitanic, 542
  formic, 586
  hydrazoic, 177
  hydrochloric, 345
  hydrocyanic, 189
  hydrofluoric, 345
  hydrosulfuric, 496
  hypobromous, 372
  hypochlorous, 344, 365
  hypoiodous, 372
  hyponitrous, 179
  iodic, 372
  lactic, 587, 600
  metastannic, 710
  methyl acrylic, 615
  molybdic, 726
  nicotinic, 606
  nitric, 181
  nitrosyl sulfuric, 501
  nitrous, 181
  oleic, 587
  organic, 587
  osmic, 750
Acid,
  oxalic, 587, 603
  palmitic, 587
  perchloric, 371
  perchromic, 725
  periodic, 372
  permanganic, 730
  persulfuric, 506
  phosphoric, 517
  phosphorous, 517
  phospho-tungstic, 725
  phthalic, 615
  picric, 487
  polysilicic, 534
  polythionic, 506
  propionic, 587
  prussic, 489
  pyroligneous, 292
  pyrosulfuric, 499, 506
  salicylic, 534
  silicic, 533
  stearic, 587
  sulfuric, 499
  sulfurous, 498
  tartaric, 587
  thioarsenic, 523
  thioarsenious, 523
  thiostannic, 711
  thiosulfuric, 506
  tribasic, 305, 439
  tungstic, 726
  valeric, 587
  vanadic, 721
Acids, 70, 156
  Bronsted's theory, 436, 454
  condensed, 534
  defined, 434
  monoprotic, diprotic, and triprotic, 440
  names, 160
  properties, 157
  reactions with bases, 435
  reactions with metals, 106
  reactions with solvent, 155
  strengths, 437
Acids and bases, neutralization, 450
  table of apparent percentages of ionization, 437
  titration, 451
Acryloid resins, 615
Acrylonitrile, 611
Actinium family of radioactive elements, 252
Activated alumina, 701
Activation, 420, 628
Activity, 442
  coefficient, 443
Activity series of metals, 107
Adrenalin, 620
Adsorption, 112, 292, 422, 555
Agate, 530
Air, analysis, 320
  humidity, 318
  liquefaction, 66, 320
  mixture not compound, 315
  production of oxygen from, 65

Alabaster, 662
Albumen, 604
Alcohols, 581–584
  absolute ethyl, 584
  butyl, 582
  denatured, 584
  ethyl, 301, 581, 583
  isomers, 582
  lauryl, 592
  methyl, 116, 581, 583
  monohydric and dihydric, 582
  primary, secondary, and tertiary, 582
  propyl, 582
  solid, 555
  wood, 583
Alchemy, 20
Alclad, 698
Aldehol, 584
Aldehydes, 585
Alkali metals, 375–395
  general properties, 376
  identification and separation, 395
Alkaline earth metals, 653–670
Alkaline solution, 158
Alkaloids, 618, 619
Alkyd resins, 615
Alkylation, 568
Allotropic forms, 238
Alloys, 646
  low melting, 527
  properties, 648
  steels, 741
  structure, 648
Alpha rays, 247, 248
Alum, 703
  ferric ammonium, 744
  potassium chrome, 724
Alumina, 701
Aluminum, 692–705
  chloride, 702
  hydrous oxide, 701
  hydroxide, 622, 701
  metallurgy, 697
  ores, 696
  oxide, 701
  production, 697
  properties, 698
  refining, 698
  silicates, 703
  sulfate, 703
  sulfide, 701
  uses, 698
Alundum, 702
Alunite, 390
Amalgam, 475, 691
Amalgamation, 684
Ambergris, 620
Amblygonite, 391
Americium, 283
Amethyst, 530, 532
Amido radical, 475
Ammonia, 116, 430, 470–477
  complex ions, 675
  cyanamide process, 473
  from coal, 471
  Haber process, 471
  oxidation to nitric acid, 482
  production, 470–474
  properties, 474
  synthetic, 471
  uses, 475
Ammoniates, 475
Ammonium, 470
  amalgam, 475
  compounds, 476
  cyanate, 489, 558
  hydroxide, 474
  magnesium phosphate, 667
  molybdate, 726
  phospho-molybdate, 726
  polysulfide, 497
  sulfocyanate, 489
Ammonolysis, 693
Ampere, 629
Amphiprotic substances, 157
Amphoteric hydroxides, 157, 701
Amydalin, 489
Amyl acetate, 588
Amylopsin, 601
Anglesite, 712
Anhydrides, acids and bases, 158
Anhydrite, 662
Aniline, 594
Anode, 328
Anode mud, 677
Anthracene, 572
Anthracite coal, 289
Anti-biotics, 619
Anti-freeze, 582
Anti-knock, rating of gasoline, 566
Antimony, 523–525
Antiseptics, 335, 342, 367
Apatite, 512
Aqua regia, 485
Arfvedson, 394
Argentite, 677
Argon, 268, 322, 324
Argyrol, 680
Aristotle, 33
Aromatic hydrocarbons, 572, 593
Arrhenius's theory of ionization, 398
  modifications, 412
Arsenic, 519–523
  acids, 522
  arsine, 521
  colloidal sulfide, 548
  compounds, 521–523
  Marsh's test, 521
  occurrence, 520
  oxides, 521, 522
  production, 520
  properties, 520
  sulfides, 523
  thio-acids and salts, 523
  uses, 521
Arsenopyrite, 520
Asbestos, 537
Aspirin, 595
Astatine, 279
Aston, 276
Atabrine, 618
Atmosphere, 314–324
  composition, 314
  inert gases, 321
  pressure, 89
Atom, 32, 122
  [illegible]ns, 51–53, 265
  [illegible] 262
  changes in concept, 35
  composition of nucleus, 264
  definition, 31
  energy levels, 53–54
  mass, 50

Atom,
  nuclear theory, 263
  nucleus, 50, 274–284
  radius, 271
  structure, 49–59, 254
Atomic number, 50, 265
Atomic radii, 271
Atomic theory, 33–43
Atomic weight, 43, 129–137
  calculation, 45
  use and value, 46
Atropine, 619
Austenite, 740
Avogadro's number, 127, 260
Avogadro's principle, 121
Azote, 463

Babbitt metal, 524, 688
Baeyer, 621
Bakelite, 585, 611
Baking powder, 307, 384
Baking soda, 384
Balance, chemical, 10
Balloons, 115
Banana oil, 588
Barite, 491
Barium, 654–656
  compounds, 668
  separation and identification, 670
Barometer, 88
Bases, 70, 156
  defined, 435
  monoacid, diacid, and triacid, 440
  names, 160
  properties, 158
  strengths, 437
Bauxite, 696
Becquerel, 244
Beeswax, 611
Benzaldehyde, 594
Benzene, 571
  formula, 593
Bergius process, 117, 568
Beryl, 534, 654
Beryllium, 654
  compounds, 667
  properties, 656
  uses, 656
Bessemer process, 737
Beta rays, 247, 249
Betts process, 713
Bismuth, 525–527
  bismuthine, 526
  compounds, 526
Bismuthenite, 525
Bituminous coal, 289
Blast furnace, 733
Blast furnace gas, 576
Bleaching, 84, 234, 367
  paper, 603
Bleaching powder, 336, 368
Blueprints, 714
Bohr theory, 266
Boiling, 172
Boiling point, 11, 172
  effect of electrolytes, 102
  of solutions, 209
Bomb calorimeter, 625
Bonds, factors determining kind, 272
  double, 569
  hydrogen, 216
  triple, 570
Bone black, 293
Borax, 539, 541
  bead, 541
Bordeaux mixture, 676
Boron, 539–541
  compounds, 540
Boyle, 21, 512
Boyle's law, 89, 97
Bragg, 239
Brand, 572
Brass, 674
Braunite, 728
Bredig arc process, 548
Brimstone, 491
Britannia metal, 524
British thermal unit, 626
Bromine, 337–340
  oxides, 364, 371
  oxy-acids, 371
Bromoacetone, 340
Bronsted's theory of acids and bases, 436, 454
Bronze, 643, 674
Brownian movement, 549
Buffers, 456, 519
Bullion, 712
Buna N, 611
Buna S, 610
Bunsen, 394
Burette, 452
Butadiene, 568, 610
Butane, 560
Butter, 588
Butylene, 568
Butyl rubber, 611
By-product coke, 291

Cadmium, 690
Calamine, 686
Calcite, 659
Calcium, 654–655
  arsenate, 522
  bicarbonate, 660
  bisulfite, 499, 662
  carbide, 311, 473, 570
  carbonate, 301, 459, 659
  chloride, 660
  compounds, 657
  cyanamide, 312, 468, 473
  hydroxide, 659
  oxide, 304, 657
  sulfate, 662
  sulfite, 662
Calomel, 692
  electrode, 633
Caloric, 14
Calories, diet requirement, 607
Calorific value, foods, 606
  coal, 290
  measurement, 625
Calorimeter, 625
Cane sugar, 599
Cannizzaro, 122
Caoutchouc, 577
Caramel, 599
Carbaloy, 727, 745
Carbohydrates, 597–604
Carbon, 285–295
  dioxide, 300
  disulfide, 307
  forms, 286–294
  in steel, 740
  monoxide, 297

Carbon,
  properties, 294
  tetrachloride, 308
Carbonado, 287
Carbon black, 293, 577
Carbon dioxide, 300
  atmospheric, 316
  dry ice, 302
Carbonization, 289
Carbonyls, 299, 745, 746
Carborundum, 310
Carboxyl radical, 586
Carnallite, 389, 667
Carnelian, 530
Carnotite, 727
Carotene, 606
Carter process, 717
Casein, 604, 612
Casing head gasoline, 565
Cassiterite, 708
Cast iron, 735
Castner cell, 378
Castner-Kellner cell, 385
Catalysis, 81, 420
Catalyst, 420
  carrier, 421
  contact, 421
Cathode, 328
Cathode rays, 258
Cathode ray tube, 258
Caustic soda, 385
Cavendish, 105, 322
Cellophane, 616
Celluloid, 602, 611
Cellulose, 485, 584, 598, 602
  acetate, 587, 616
  nitrate, 485, 588, 602
Cement, 664
  Keene's, 662
  Portland, 664
  Sorel, 667
Cementite, 736, 740
Centigrade scale, 11
Centimeter, 11
Ceramics, 537, 703
Cerargyrite, 677
Cerium, 706
Cerussite, 712
Cesium, 394
Chain reaction, 231
Chalcedony, 530
Chalcocite, 672
Chalcopyrite, 672
Chalk, 659
Change, chemical and physical, 16
Charcoal, 292
Charge, electrical, electron's, 250
Charles's law, 92, 98
Chemical change, 16, 27
Chemical equilibrium, 418–431
Chemical properties, 15
Chemistry, 2
  definition, 2
  subdivisions, 7
  utility, 2
Chile saltpeter, 464
Chinaware, 704
Chlorine, 326–336
  bleaching, 334
  dioxide, 365
  heptoxide, 365
  history, 326
Chlorine,
  hydrate, 331
  occurrence, 327
  oxides, 364
  oxygen acids, 332, 365
  production, 327
  properties, 331
  reaction with hydrocarbons, 333
  reaction with hydrogen, 333
  reaction with metals, 332
  reaction with water, 334
  tests, 335
  uses, 335
  water, 331, 334
  water purification, 179
Chlorine process, 684
Chlorobenzene, 593
Chloroform, 561
Chloropicrin, 336
Chrome green, 723
Chromel, 722
Chromite, 721
Chromium, 721–726
  chromates, 724
  compounds, 723
  metallurgy, 721
  ores, 721
  properties, 722
  uses, 722
Chromophore groups, 621
Cider, 586
Cinnabar, 491
Clay, 316, 703
Cloth, 615
Clouds, 318
Coal, 289
  ammonia from, 471
  composition, 290
  destructive distillation, 571
  hydrogenation, 117, 568
Coal gas, 575
Coal tar, 572, 575, 593
Cobalt, 745
Cobaltite, 745
Cocaine, 619
Coke, 290
  petroleum, 562
Colemanite, 539
Colloidal dispersions, 191, 545–556
  Brownian movement, 549
  classes, 546
  color, 546
  dialysis, 551
  effect of electrolytes, 550
  electrical charge, 549
  emulsions, 553
  hydrophilic and hydrophobic, 547
  lyophilic and lyophobic, 547
  production, 548
  properties, 547
  protective, 553
  reversible, 547
  Tyndall effect, 548
Collodion, 602
Collogen, 605
Colloidal mill, 548
Columbium, 721
Combination, 27
Combining proportions, laws of, 40
Combining weights of elements, 28
Combustion, 62, 75–76, 78, 297
  gases, 572

Combustion,
  heat of, 151
  spontaneous, 79
Common ion effect, 455
Complex ions, ammonia, 475
Composition percentage, 141
Compound, 19, 25
  addition, 334
  classification, 153–162
  coal tar, 593
  compared with mixtures, 25–27
  covalent, 145, 153, 272
  formation, 53
  formulas, 46, 139
  heat of formation, 628
  inorganic and organic, 161
  intermediate, 121
  ionic, 56–57, 153, 214, 272
  metallic, 649
  molecular, 57
  names, 23
  organic, 558
  percentage composition, 141
  polar and non-polar, 153
Concentration, 202
  effect of changes upon equilibrium, 428
  effect upon reaction speed, 81, 122
  solutions, 202
Concentration cells, 636
Condensation, water vapor, 318
Condensed acids, 531
Conservation of energy, 11
  mass, 36
Constantan, 717
Constant boiling solution, 196
Contact sulfuric acid process, 500, 502
Co-ordinate covalence, 116
Co-ordination number, 146
Co-polymer, 609
Copper, 672–676
  complex ammonia ion, 675
  cyanides, 676
  metallurgy, 662
  ores, 673
  properties, 673
  refining, 673
  tests, 676
  uses, 673
Corn sugar, 598
Corn syrup, 598
Corrosion, 712
Corrosive sublimate, 683
Corundum, 697, 702
Cotton, 603, 615
Cottrell precipitation, 551
Coulomb, 629
Covalence, 57, 145, 153, 272
  co-ordinate, 116
Covalent compounds, 57
Cracking, petroleum, 561
Cream of tartar, 381, 392, 587
Cristobalite, 533
Critical temperature, 102
Crocoite, 721
Crucible steel, 739
Cryolite, 312, 696
Crystal lattice, 240
  body centered, 241
  face centered, 241
  hexagonal, 241
  sodium chloride, 242
Crystallization, fractional, 197
Crystalloids, 546
Crystals, atomic, 240
  diamond and graphite, 288
  ionic, 240
  metals, 240, 641
  molecules, 240
  systems, 237
Crystal structures, 237
  classification, 240
  determination from X-ray spectra, 238
Cupellation, 678
Cupola furnace, 735
Cupric, oxide, 674
  sulfate, 675
  sulfide, 676
Cuprite, 672
Cuprous, chloride, 675
  oxide, 674
  sulfide, 675
Curie, 245
Curium, 283
Cyanamide process, 473, 684
Cyanides, 489
Cyanogen, 488
Cyclotron, 280

Daguerreotypes, 681
Dakin's solution, 335
Dalton's atomic theory, 34
  evidence supporting, 36
Dalton's law, 94, 98
Daniell cell, 635
Davy, 326, 389
DDT, 619
Deacon process, 327
Debye-Huckel theory, 413
Decomposition, 27
Decomposition voltage, 407
Definite proportions, law of, 37
Deliquescence, 185
Democritus, 33
Density, 12
  gases, 12
Deoxidizers, steel, 737
Destructive distillation, coal, 290
  wood, 292
Detergents, 590–593
Deuterium, 114
  oxide, 115, 168
Developed dyes, 622
Developers, photography, 682
Deville's process, 696
Dew, 318
Dewar flask, 321
Dextrimaltose, 600
Dextrin, 601
Dextrose, 597
Diabetes mellitus, 598
Diamond, 286
  crystal structure, 288
Diastase, 600
Diatomaceous earth, 533
Dichlorodiethyl sulfide, 336
Dichlorodiphenyltrichloromethane, 619
Dielectric constant, 214
Diet, 607
Diethyl ether, 584
Diffusion, 283
  gases, 87, 95
  solutions, 199
Difluorodichloromethane, 344
Di-iodohydroxylpropane, 342

Dilution,
effect upon conductance, 411
effect upon ionization, 412
infinite, 411
Dimethylglyoxime, 748
Diphenylchloroarsine, 336
Dipoles, molecular, 153
Direct dyes, 622
Dispersion, colloidal, 545
Distillation, water, 178
Distribution law, 200
Dobereiner's triads, 218
Dolomite, 654
Double bond, 569
Double decomposition, 28, 399
Double salts, 703
Dow metal, 656
Down's cell, 378
Dreft, 592
Dry cell, 636
Dryers, paint, 717
Dry ice, 302
Dulong and Petit's rule, 129
Duralumin, 656, 700
Duriron, 531
Dust, precipitation, 551
Dyeing, 620
Dyes, 620
classification, 622

Earth, composition, 23
Earths, alkaline, 653
Ebonite, 577
Edison storage battery, 639
Efflorescence, 184
Einstein's equation, 278
Elasticity of molecules, 100
Elastomers, 609
Electrical conductivity, 409
equivalent, 410
specific, 410
Electrical power, 629
Electric lamp filaments, 603
Electric refrigerator, 476
Electrochemical cells, 628, 635
polarization, 637
Electrochemical series, 107, 633, 634
Electrode, calomel, 633
hydrogen, 445, 632
Electrode potentials, 632, 634
Electrolysis, 66, 110, 405
Faraday's laws, 406
production of fluorine, 328
refining of metals, 645
sodium chloride, 328
Electrolytes,
apparent percentage of ionization, 437
Debye-Huckel theory, 413
effect on colloidal dispersions, 550
effect upon solvent, 401–403
interionic attraction theory, 413
ionic equilibria, 442
molecular weights, 403
non-electrolytes, 154, 397
reactions, 156, 399
solutions, 397–415
strong, 442
weak, 415
Electromagnetic unit, 259
Electromotive force, 629
Electrons, 49, 258
arrangement in atom, 265, 269
Electrons,
charge, 259, 260
mass, 259
methods of liberation, 261
photo, 261
sharing by atoms, 57
valence, 58
Electroplating, 638
Electroscope, 244
Electrotyping, 674
Elements, 20
abundance, 23
allotropic forms, 82
atomic number, 50, 235
atomic weight, 129–137
changes in concept, 21
classification, 218–228
combining capacity, 133
diatomic molecules, 123
electrode potentials, 632
equivalent weight, 131
families, 224
ionization potentials, 270
isotopes, 51, 277
mass number, 50
Mendeleeff's classification, 219
metals and non-metals, 24
molecules, 122
radioactive, 21, 244, 250
specific heats of solid, 129
symbols, 23, 46, 139
tracer, 280
transitional, 272
transmutation, 20
transuranium, 283
valence, 133
valence numbers, 134, 225
weights, combining, 28
X-ray spectra, 234
Emery, 697, 702
Emulsifying agent, 553
Emulsions, 553
Emulsoids, 547
End point, 451
Energy, 13
activation, 628
atomic levels, 53, 54, 266
changes in reactions, 151, 624
chemical, 13, 26
conservation, 14
conversion, 13
electrical, 629
equivalence to mass, 36, 278
kinds, 13
kinetic, 13
potential, 13
units, 14
Enzymes, 584
Epinephrine, 620
Epsom salts, 667
Equations, 46, 68, 117–149
balancing, 147, 356, 166
ion-electron method of balancing, 360
oxidation and reduction, 356
thermochemical, 626
weight relations of reactants, 149
Equilibrium,
chemical, 418–430
effect of concentration, 428
effect of pressure, 430
effect of temperature, 431
ionic, 434–460

Equilibrium,
liquid and vapor, 169
metal and its ions, 631
solute and solution, 204
Equilibrium constant, 425
Equivalent weight, 131
Ergosterol, 606
Esters, 587
Ethane, 560
Ethers, 584
Ethyl acetate, 588
Ethyl alcohol, 570, 581, 583
Ethylene, 569
Ethylene glycol, 582
Ethyl gasoline, 566, 717
Ethyl nitrate, 588
Eutectic mixtures, 210, 617
Evaporation, 169

Fahrenheit scale, 11
Faraday, 397
Fats, 588
hydrogenation, 116, 588
rancidity, 588
saponification, 589
Fehling's solution, 598, 674
Feldspar, 316, 388, 703
Fermentation, acid, 600
alcoholic, 301, 583
Ferric chloride, 711
ferrocyanide, 741
hydrated oxide, 518
hydroxide, 518, 713
oxide, 713
sulfate, 711
Ferrite, 740
Ferrochrome, 722
Ferromanganese, 728
Ferrosilicon, 531
Ferrotitanium, 511
Ferrous, ammonium sulfate, 713
chloride, 713
ferricyanide, 711
hydroxide, 712
oxide, 712
sulfate, 743
sulfide, 743
Ferrovanadium, 720
Ferrozirconium, 542
Fertilizers, 392–394, 468–469, 471, 512, 518
Fibers, 615
Fibrinogen, 605
Filtrate, 28
Filtration, 28
ultra, 551
water supplies, 178
Fire brick, 701
Fire damp, 561
Fire extinguisher, 306
Fischer-Tropsch process, 568
Fission, atomic nucleus, 281
Flames, 79, 572
atomic hydrogen, 111
color, 80, 573
oxidizing and reducing, 574
striking back, 575
structure, 573
Flavors, 588
Flint, 530
Flotation, 555, 644
Flowers of sulfur, 492
Fluorapatite, 342
Fluorescence, 342
Fluorine, 342–344
oxygen compounds, 364
Fluorspar, 342, 654
Flux, 645
Fog, 318
Fog tracks, 248
Food, 606
calorific value, 606–607
functions, 606
Formaldehyde, 116, 585, 611
Formalin, 585
Formation, heat of, 151
Formulas, 46, 139
derivation, 140
simplest and actual, 141
structural, 559
Formula weight, 140
Fractional crystallization, 197, 393
Fractional distillation, 195
petroleum, 563
Franklinite, 686
Frasch sulfur well, 492
Fraunhofer lines, 233
Free energy, 627, 629
measurement, 629
Freezing mixtures, 209
Freezing point, 11, 174
effect of solute, 209, 402
water, 11
Fructose, 598
Fruit sugar, 597
Fuller's earth, 563, 705
Fusel oil, 584
Fusions, 649

Galena, 491, 712
Gallium, 705
Galvanized iron, 688
Gamma rays, 247, 250
Gangue, 645
Garnet, 697
Garnierite, 746
Gas, blast furnace, 298, 576
coal, 80, 575
flames, 572
illuminating and fuel, 572
mantles, 574
mustard, 336
natural, 561
producer, 298, 576
sneeze, 336
water, 111, 298, 576
Gas carbon, 293
Gases, 12, 86–102
compared to liquids and solids, 86
density, 12, 87
diffusion, 87, 95, 99
elasticity of molecules, 100
liquefaction, 101
partial pressure, 94
poisonous war, 336
pressure, 88
solubility in liquids, 194, 205, 215
volumes of reacting, 120
Gas laws, 86–102
derivations, 100
Gas masks, 292
Gasoline, 564
alkylation, 568
anti-knock, 565
anti-knock rating, 566

Gasoline,
casing head, 565
(from) coal, 568
cracking, 564
octane number, 566
polymerized, 566
reforming, 567
Gay-Lussac's law, 92
Gay-Lussac's law of combining volumes, 120
Gel, 545, 554
silica, 535
Gelatin, 553
dynamite, 555
Gems, artificial, 702
Germanium, 225, 717
German silver, 688, 747
Glass, 535
annealed, 536
color, 536
composition, 537
etching, 344, 351
hard and soft, 537
Jena, 536
plate, 536
Pyrex, 536
safety, 537
soda, 537
spun, 537
Glauber's salt, 387
Glucose, 597
Glue, 605
Gluten, 604
Glycerine, 485, 582
Glyceryl esters, 588
nitrate, 485, 588
Glycine, 604
Glycogen, 601
Glycol, 582
Glyptal resins, 615
Gold, 336
carat, 684
compounds, 685
metallurgy and mining, 683
ores, 683
properties, 684
purity, 684
refining, 684
Goldschmidt process, 645
Graham's law, 95
derivation of equation, 99
Gram, 12
Gram atomic weight, 43
Gram centimeter, 14
Gram molecular weight, 44, 125
Gram molecular volume, 125
Granite, 530
Graphite, 287
crystal structure, 288
in steel, 740
uranium pile, 282
Gravity cell, 635
Gray cast iron, 735
Greek philosophy, 20
Greenockite, 690
Guldberg and Waage, 422
Gum arabic, 553
Gun cotton, 485, 682
Gunpowder, 393
Gypsum, 491, 662, 654

Haber process, 471
Hafnium, 542
Halides, hydrogen, 344
properties, 351
test for ions, 350
Hall's process, 697
Halogens, 326–353
hydrogen compounds, 344
periodic relations, 359
properties, 353
Hardness of water, 663
Hartshorn, 470
Hausmannite, 728
Heat, 14
(of) combustion, 151
(of) formation, 151, 626, 628
(of) fusion, 168
(of) neutralization, 404
(of) reaction, 625
treatment of steel, 740
Heavy water, 168
Helium, 268, 322
Hematite, 732
Hemoglobin, 300, 604, 605
Henry's law, 194
High polymers, 609
High test hypochlorite, 369
Homogeneous and non-homogeneous materials, 15
Homologous series, 559
Honey, 598, 600
Hoolamite, 300
Hopcalite, 300
Hormones, 620
Horsepower, 629
Humidity, atmospheric, 317
relative, 318
Hydrates, 181, 547
efflorescence, 184
hydrolysis, 455
structure, 181
vapor pressure, 184
Hydrazine, 477
Hydrides of metals, 113
Hydrocarbons, 558–578
aromatic, 572, 593
benzene series, 571
derivatives, 581–595
homologous series, 559
isomers, 560
normal and iso-compounds, 560
reactions with chlorine, 333, 561
saturated, 559
series, 559
unsaturated, 569
Hydrochloric acid, 333, 345, 348–350
oxidation, 328
Hydrogen, 105–117
atomic, 111
atomic energy levels, 267
atomic weight, 45
bonds, 216
bromide, 346, 350
chloride, 333, 345, 348–350
electrode, 415, 632
fluoride, 345, 350, 351
halides, 344
heavy, 114
history, 105
hydration of ion, 155, 334
iodide, 346, 350
ion, 155, 334, 460
isotopes, 114
occurrence, 105
production, 106–112

Hydrogen,
properties, 112–115
silicon compounds, 531
spectrum, 266
uses, 115
Hydrogenation, coal, 117, 568
fats, 113, 588
petroleum, 567
unsaturated compounds, 113, 116
Hydrogen peroxide, 185, 626
Hydrogen sulfide, 495–497
precipitation of metals, 460, 497
Hydrolysis, 181, 383, 453, 516
extent, 454
hydrates, 455
phosphorus halides, 347
starch, 597
Hydronium ion, 155, 334
Hydrosol, 545
Hydrous oxide, 159, 689, 701
Hydroxides, 156
amphoteric, 157
Hydroxylamine, 477
Hypo, 387
Hypothesis, 4

Ice, 168
manufacture, 476
vapor pressure, 173
Ice cream, 553
Iceland spar, 660
Ilium, 722
Ilmenite, 511
Indicators, 70, 157, 446, 621
choice in titration, 452
list, 447
theory, 446
use in measuring pH, 446
Indigo, 621
Indium, 705, 750
Inert gases, 25, 314
structures, 268
Inertia, 9
Ink, 743
Insulin, 620
Interionic attraction theory, 413
Inulin, 599
Invar, 747
Invert sugar, 599
Invertase, 584, 600
Iodine, 340–342
compounds, 341, 364, 372
oxides, 364, 372
oxygen acids, 372
tincture, 342
tri-iodide ion, 342
Iodized salt, 340
Iodothyrin, 340
Ion-electron method of balancing equations, 360
Ionic compounds, 56–57
formula weights, 141
Ionium, 251
Ionization, Arrhenius's theory, 398
common ion effect, 455
Debye-Huckel theory, 413
interionic attraction theory, 413
percentage, 404, 411
water, 443
Ionization constant, 440
acetic acid, 441
effect of dilution, 441
water, 444

Ions, 56, 397, 399, 406
adsorption by colloids, 550
common ion, 455
complex, 703
effect on pH, 455
equilibria, 434–460
equilibrium with metals, 631
hydration, 155, 416
migration velocity, 409
precipitation, 155, 458
radii, 271
reactions, 448
valence numbers, 143
Iridosmine, 750
Iron, 732–744
alpha, 740
carbide, 531
cast, 735
compounds, 742
corrosion, 742
delta, 742
galvanized, 688
gamma, 740
gray cast, 735
malleable cast, 736
metallurgy, 733
ores, 732
pickling, 350
pig, 735
properties, 741
sherardized, 688
tests, 744
wrought, 736
Isoelectric point, 551
Isoprene, 577
polymerization, 610
Isotonic solutions, 212
Isotopes, 51, 237, 274–284
hydrogen, 114
identification, 276
list, 277
masses, 278
radioactive, 252, 254

Janssen, 322
Jasper, 530
Javelle water, 366
Jellies, 554
Joule, 14, 629

Kainite, 389
Kaolin, 704
Keene's cement, 662, 666
Keratin, 605, 616
Ketones, 585
Kieselguhr, 533
Kilogram, 12
Kilowatt, 629
Kinetic molecular theory, 86–102
Krypton, 268, 322

Lactalbumen, 553
Lactose, 600
Lake, 622
Lampblack, 293
Lapis lazuli, 705
Lard, 588
Latex, 576
Laughing gas, 479
Lavoisier, 64, 326
Lead, 712–716
acetate, 716

Lead,
  arsenate, 522, 717
  chromate, 717
  dioxide, 715
  glass, 537
  halides, 716
  hydroxide, 715
  isotopes, 252
  metallurgy, 712
  nitrate, 716
  ores, 712
  oxides, 715
  properties, 714
  red, 715
  refining, 715
  sulfate, 717
  tests, 716
  tetraethyl, 566, 717
  trioxide, 715
  uses, 714
  white, 716
Lead chamber process, 500
Leather, artificial, 602
  tanning, 725
Le Chatelier's principle, 429
Legumes, 469
Lepidolite, 594
Leucite, 388
Levulose, 598
Light, spectra, 231
Lignin, 603
Lignite, 289
Ligno-cellulose, 603
Lime, 657, 658
  dead burned, 658
  hydrated, 658
  plaster, 659
  slaked, 658
Limestone, 654, 657, 659
Lime-sulfur spray, 494
Limonite, 732
Linen, 615
Linnolite, 745
Liquefaction, air, 320
  gases, 101
Liquid air, 66, 315
Liquids, 164–173
  boiling point, 172
  boiling point, mixtures, 195
  equilibrium with vapor, 169
  evaporation, 169
  fractional distillation, 195
  freezing point, 172
  physical properties, 166–169
  solubility in liquids, 191
  surface tension, 174
  vapor pressure, 171
  vapor pressure, mixture, 195
  viscosity, 175
Liter, 12
Liter density of gases, 12
Litharge, 666, 715
Lithium, 394
Lithopone, 669
Litmus, 70
Lucite, 615
Lunar caustic, 680
Lye, 385, 389
Lyophilic colloids, 547
Lyophobic colloids, 547

Magnalium, 656, 700
Magnesia, 666
Magnesia alba, 667
Magnesia, milk of, 666
Magnesite, 654
Magnesium, 655
  carbonate, 666
  chloride, 667
  hydroxide, 459, 666
  nitride, 471
  oxide, 666
  properties, 656
  sulfate, 667
  uses, 656
Magnetite, 732, 743
Malachite, 672
Malt, 600
Maltase, 601
Maltose, 600
Manganese, 728, 730
  compounds, 729
Manganin, 747
Manganite, 728
Mantles, gas, 574
Marble, 660
Marl, 530, 659
Marsh gas, 561
Marsh's test, 521
Mass, 9
  atom, 50
  electron, 259
  packing effect, 277
Mass action law, 422
Mass spectograph, 276
Massicot, 715
Mass numbers, 50
Masurium, 730
Matches, 511
Matte, 673
Matter, 9
  colloidal state, 545
  conservation of, 36
  equivalence to energy, 36
  forms, 15-16
  states, 15
  structure of, 257-273
Mauve, 621
Measurement units, 11–12
  comparison, 12
  density, 12
  linear, 11
  temperature, 11
  time, 12
  volume, 12
  weight, 12
Meerschaum, 651
Meker burner, 571
Melaconite, 672
Mendeleef, 218
Mendeleef's classification of elements, 219
Mercerized cotton, 603
Mercuric chloride, 693
  cyanide, 691
  fulminate, 691
  nitrate, 691
  oxide, 693
  sulfide, 691
Mercurous chloride, 692
  nitrate, 693
  oxide, 692
  sulfide, 692
Mercury, 691
  bichloride, 693

Mercury,
  production, 691
  properties, 691
Mercury vapor lamp, 691
Metals, 24, 56, 611–652
  activity series, 107
  alloys, 646
  couples, 637
  electrochemical series, 107, 633
  electroplating, 638
  hydrides, 113
  metallurgy, 611
  native, 643
  nitrides, 467
  ores, 612, 643
  passive state, 722
  physical properties, 642
  precipitation of sulfides, 160, 197
  rare earth, 706
  reactions with acids, 106, 319
  reactions with chlorine, 332
  reactions with nitric acid, 484
  reactions with oxygen, 69
  reactions with water, 108
  refining, 611, 646
  salts, 649
  separation of sulfides, 197
  structure, 641
Metallurgy, 611
Metathesis, 28
Meter, 11
Methane, 333, 559, 561
  series of hydrocarbons, 559
Methyl alcohol, 583
Methyl benzoate, 594
Methyl orange, 622
Methyl salicylate, 594
Metric system, 12
Mica, 531, 537
Microcosmic salt, 518
Milk, fermentation, 600
  pasteurization, 600
Millikan, 260
Milliliter, 12
Millimeter, 11
Millimicron, 515
Miners' safety lamp, 571
Minium, 715
Mirrors, 679
Misch metal, 706
Mixtures, 16, 25, 191
  eutectic, 210
  freezing, 209
Moissan, 342
Mole, 125
Molecular weights, 11, 119–127
  calculation from formula, 127
  determination, 126–127
  liquids and solids, 126
  scale, 121
  substances in solution, 212
Molecules, 32, 122
  activated, 120
  comparison of weights, 121
  definition, 31
  structure, 57–59
Molybdenite, 725
Molybdenum, 725
Monazite sand, 706
Mond process, 715
Monel metal, 717
Monomer, 609
Mordant dyes, 622
Morphine, 619
Mortar, 659
Mothballs, 595
Motor fuels from coal, 117
Multiple proportions, law of, 38
Musk, 620
Mustard gas, 569

Naphthalene, 572, 595
Naphthols, 595
Nascent state, 366
Native metals, 643
Natural gas, 561
  gasoline from, 565
Negative, photographic, 682
Nelson cell, 330
Neon, 268, 322, 324
  signs, 324
Neoprene, 611
Neptunium, 281
Nessler's reagent, 693
Neutralization, 435, 450
  heat of, 404
Neutron, 49, 263
Newlands, 219
Nichrome, 722, 747
Nickel, 746
  compounds, 748
Niter, 463
Niton, 322
Nitrates, 487
  test, 488
Nitric acid, 481–487
  action upon metals, 480
  fuming, 483
  production, 481
  properties, 483
  reaction with hydrochloric, 484
  reactions with organic compounds, 485
  salts, 487
  uses, 487
Nitrides, of metals, 467
Nitrobenzene, 485, 594
Nitrogen, 463
  active, 467
  atomic weight, 44
  Chile saltpeter, 464
  cycle, 469
  dioxide, 480
  fixation, 463, 469
  nitric oxide, 480
  nitrous oxide, 479
  oxides, 479–481
  production, 465
  properties, 467
  soil, 468–469
  tetroxide, 481
  trioxide, 480
  uses, 468
Nitrogen family, 511–527
  compounds, 511
  properties, 512
Nitroglycerine, 485, 488
Nitro group, 485
Nitrosyl chloride, 484
Non-electrolytes, 154, 400
Non-metals, 24
  oxides, 70
Normality of solutions, 203
Novocaine, 619
Nucleus of atom, 50

Nucleus of atom,
composition of, 264, 281
fission of, 281
theory of, 263
Nylon, 617

Occlusion, 112
Octane, 566
number of gasoline, 566
Ohm, 629
Oil of vitriol, 500
Oil shale, 569
Oils, vegetable and animal, 588
Old Dutch process, 717
Olein, 588
Oleomargarine, 588
Onyx, 530
Opal, 530
Open hearth process, 738
Optical glass, 537
Ores, flotation process, 555
metals, 642, 643
preliminary treatment, 644
reduction, 645
Organic chemistry, 161
Oriental amethyst, 697
Orpiment, 520
Orthoclase, 316, 388
Osmium, 749
Osmosis, 210
Osmotic pressure, 482
Oven, coke, 290
Oxidation, 75–82
definition, 76
equations, 356
number, 145
speed, 362
Oxides, 69
hydrous, 159
metals and non-metals, 69–70
names, 159
structure, 159
Oxyacetylene torch, 73
Oxygen, 61–73
discovery, 62
halogen compounds, 364–373
history, 61
occurrence, 64
production, 64–67
properties, 68
relation to life, 80
tent, 72
uses, 72
Oxyhemoglobin, 80
Oxyhydrogen torch, 73, 115
Ozone, 82–84, 343

Packing effect upon mass, 277
Paint, 715, 716
silver, 699
Palladium, 750
Palmitin, 588
Panning, gold, 683
Paper, 499, 603
Paraffin, 561
Paris green, 522
Parke's process, 677, 713
Partial pressure, 94
Passive state of metals, 722
Pasteurization, 600
Perfumes, 620
Periodic law, 223, 236
Periodic table, 224, inside back cover
A and B series, 222
atomic numbers, 236
periods, 222
radioactive elements, 252, 254
uses, 227
weaknesses, 228
Perkin, 621
Permutite, 664
Peroxides, 186
Persulfides, 497
Pencil lead, 288
Penicillin, 619
Pentane, 560
Pepsin, 605
Peptones, 605
Petroleum, 562–568
bubble tower, 562
fractional distillation, 563
hydrogenation, 567
products, 564
refining, 562
Pewter, 524, 709
pH, 445
Phenol, 187, 594, 611
Phenolphthalein, 621
Phlogiston, 62
Phosgene, 336
Phosphate rock, 512
Phosphine, 515
Phosphorite, 512
Phosphorus, 512–518
allotropic forms, 513
black, 513
occurrence, 512
pentachloride, 516
pentoxide, 516
phosphates, 518
phosphates as buffers, 519
phosphine, 515
phosphorescence, 513
phosphoric acids, 410, 517
phosphorous acids, 317, 517
production, 514
radioactive, 279
red, 513
tribromide, 317
trichloride, 516
tri-iodide, 347
trioxide, 516
violet, 513
uses, 514
yellow, 513
Photoelectric cell, 395
Photoelectrons, 261
Photographic films and plates, 553
Photography, 681
fixing, 680
Phthalic acid plastics, 615
Physical change, 16
Physical properties, 15
Pickling of metals, 350
Pig iron, 735
Pile, graphite-uranium, 282
Pipette, 452
Pitchblende, 727
Plaster, 659
Plaster of Paris, 662
Plastics, 611
acryloid, 615
formaldehyde-phenol, 611
polystyrene, 615

Plastics,
  vinyl, 615
Platinite, 747
Platinum, 748
  black, 749
  family, 750
Plücker tube, 233
Plutonium, 281
Polar and non-polar compounds, 153
Polarization, 408, 637
Pollucite, 395
Polonium, 245
Polyhalite, 389
Polymerization, 566, 609
Polymers, 481, 609
  co-polymers, 609
  high, 609
Polystyrene plastics, 615
Porcelain, 537, 704
Portland cement, 664, 735
Positive ray analysis, 274
Positive rays, 262
Positrons, 265
Potash, 390
Potash glass, 537
Potassium, 388
  acid fluoride, 343
  acid tartrate, 392
  alum, 703
  aluminum sulfate, 703
  carbonate, 392
  chlorate, 370
  cobaltinitrite, 716
  cuprocyanide, 676
  cyanate, 480
  dichromate, 725
  ferricyanide, 490
  ferrocyanide, 189, 490
  fluosilicate, 532
  halides, 392
  hydroxide, 392
  nitrate, 393
  occurrence, 388
  perchlorate, 371
  permanganate, 730
  production, 390
  properties, 390
  sulfocyanate, 489, 714
  tri-iodide, 342
Precipitation, 28, 449, 457
  colloidal dispersions, 550
  extent of, 458
Pressure, gaseous, 88
  effect on equilibrium, 430
  effect on solubility of gas, 194
  relation to volume of gas, 89
  standard condition, 93
Priestley, 63
Primary cells, 639
Prints, photographic, 682
Producer gas, 576
Proofs, photographic, 683
Propane, 560
Properties, chemical and physical, 15
Protective colloids, 553
Proteins, 464, 604
  classes, 605
Proteoses, 605
Protium, 115
Protolysis, 436
Proton, 49, 156, 262, 434
Prussian blue, 744
Ptyalin, 600
Puddling furnace, 736
Purple of Cassius, 685
Pyrex, 536
Pyrites, 491, 732
Pyrolusite, 728
Pyroxylin, 485, 602, 666

Qualitative analysis, 28
Quantitative analysis, 28
Quartz, 530, 532, 533
Quicklime, 304, 657
Quinine, 618, 619

Radicals, valence numbers, 143
Radii, atomic and ionic, 271
Radioactivity, 21, 244–255
  artificial or induced, 262, 279
  elements, average life, 251
  elements, half life, 251
  isotopes, 253, 254
  kinds of radiation, 247
  relations to periodic table, 252
  series of elements, 250–251
Radium, 245
Radon, 268, 322
Ramsay, 314, 322
Raoult's law, 208
Rare earths, 706
Rasorite, 539
Rayleigh, 314, 322
Rayon, 616
Reaction, 27
  activation energy, 628
  chain, 281
  catalysts, effect upon speed, 420
  concentration, effect upon speed, 422
  electrolytes, 399
  energy changes, 151, 624
  equilibrium constant, 425
  factors favoring completion, 449
  free energy changes, 627, 629
  heat of, 625
  ions, 448
  irreversible, 429
  kinds of, 27–28
  non-electrolytes, 400
  oxidation, 76, 629
  rate, 80, 418–424
  reduction, 77, 629
  reversible, 108, 424
  substitution, 561
  velocity, 80, 418–424
  velocity constant, 423
Realgar, 520
Reciprocal ohm, 409
Rectifier, current, 691
Red lead, 715
Reducing agent, 77, 361
Reduction, 77, 114, 356, 629
Reforming, 567
Refrigeration, 476
Replacement, 28
Research, 5
Resinox, 612
Resins, acryloid, 615
  alkyd, 615
  glyptal, 615
  phenolic, 611
  synthetic, 611
Rhenium, 730
Rhodium, 750

Riboflavin, 606
Ripening by use of ethylene, 570
Rochelle salt, 598
Rock crystal, 530, 532
Rock wool, 538
Roll sulfur, 492
Rose's metal, 527, 709
Rouge, jeweler's, 743
Rubber, natural, 576
  synthetic, 609
  tires, 577
  vulcanization, 308, 577
Rubidium, 394
Ruby, 697, 702
Ruthenium, 749
Rutherford, 250
Rutile, 541

Saccharides, 597
Sal ammoniac, 470
Sal soda, 383
Saltpeter, 393
Salts, 156, 649
  acid, 305, 439
  ammono basic, 693
  basic, 440
  buffer, 519
  classification, 161, 651
  defined, 439
  hydrolysis, 181, 453
  ionization, 439
  mixed, 518
  names, 160
  reactions with acids, 319
  solubility, 650
Sand, 316, 703
Saponification, 589
Satin spar, 662
Saturated solution, 205
Scheele, 63, 326
Scheele's green, 522
Schonite, 389
Science, 1
  classification, 2
Scientific method, 4
Searles Lake, 390, 539
Sea water, bromine extraction, 337
  magnesium from, 655
Selenite, 662
Selenium, 507
Sensitizers, 683
Sherardized iron, 688
Siderite, 732
Silica, 316, 530, 532
  reaction with hydrogen fluoride, 351
Silica gel, 535, 554
Silicates, 534
  in cement, 665
  natural, 531
  structure, 534
  uses, 537
Silicon, 530–539
  carbide, 287, 310
  dioxide, 532
  fluoride, 351, 531
  fluosilicic acid, 532
  halides, 531
  hydrides, 531
  occurrence, 530
  production, 530
  properties, 531
  silicic acid, 533, 554
Silicon,
  silicones, 538
  uses, 531
Silicones, 538
Silk, 615
  artificial, 616
Silver, 677
  chloride, 680
  halides, 680
  hydroxide, 679
  metallurgy, 677
  nitrate, 680
  ores, 677
  oxide, 679
  oxidized, 678
  properties, 677
  refining, 678
  stainless, 678
  tests, 681
Silver glance, 677
Silver, horn, 327
Sizing, paper, 603
Slag, 645
Smaltite, 745
Smelling salts, 177
Smelting, 641
Smithsonite, 686
Smokeless powder, 602
Smoke prevention, 551
Soap, 589
  cleansing action, 554, 590
  manufacture, 590
Soda, 383
Soda glass, 537
Sodamide, 475
Soda water, 305, 306
Soddy, 250
Sodium, 378
  argentocyanide, 679
  benzoate, 595
  bicarbonate, 381
  bisulfite, 387
  borate, 541
  carbonate, 381
  chloride, 212, 327, 379
  chlorite, 369
  cyanide, 312, 489
  formate, 586
  gold cyanide, 684
  hydroxide, 385
  hypobromite, 372
  hypochlorite, 331 336, 365
  iodate, 340, 372
  iodide, 388
  manganate, 729
  nitrate, 161, 481
  nitrite, 481
  oxide, 380
  perborate, 541
  peroxide, 380
  phosphates, 518
  plumbate, 715
  plumbite, 715
  production, 378
  properties, 378
  radioactive, 279
  stannate, 711
  stannite, 710
  sulfate, 387
  sulfide, 388
  sulfite, 387
  tetrathionate, 388

Sodium,
  thiosulfate, 387, 680, 682
  uses, 379
  zincate, 109, 688
Soil, formation, 704
Sol, 545
Solder, 709
Solid solution, 193
Solubility, salts, 650
  conditions influencing, 194
  curves, 198
  explanation, 213
Solubility product, 457
  list of, 752
Solute, 193
  distribution between solvents, 200
Solutions, 190–216
  abnormal behavior of electrolytes, 401
  acidity, 452, 455
  alkaline, 70, 458
  boiling point elevation, 213
  buffered, 456
  chemical changes in, 200
  classification, 193
  composition, 190
  concentration, 202
  constant boiling, 196
  defined, 192
  diffusion of solute, 199
  electrical conductivity, 409
  electrolytes, 397–415
  equilibrium, 204, 457
  equivalent conductance, 410
  freezing and boiling points, 209
  freezing point lowering, 213
  hydrogen and hydroxyl ion concentrations, 444
  ideal, 200
  isotonic, 212
  molal concentration, 204
  molar concentration, 202
  molecular weights of solutes, 212
  normal concentration, 203
  osmotic pressure, 211, 403
  pH, 445, 451
  measured by indicators, 446
  saturated, 205, 457
  solid, 193
  solute and solvent, 193
  specific conductance, 410
  standard, 451
  supersaturated, 206
  thermoneutrality in, 401
  vapor pressure, 173, 207
Solution pressure, 631
Solvation, 517
Solvay process, 382
Solvent, 193
  effect upon ionization, 412
  effect of solute upon, 208–210
Sorel cement, 667
Specific gravity, 167
Specific heat, 129
Spectra, 231
  absorption, 233
  arc, 233
  spark, 233
  X-ray, 234
Spectral lines, 231
  origin, 266
Spectroscope, 231
Spectrum, complete, 234
  hydrogen, 266
Speed of reactions, 418–424
Sperrylite, 748
Sphalerite, 686
Spiegeleisen, 737
Spinel, 654
Stalactites and stalagmites, 660
Standard conditions, 93
Stannates, 710
Stannic chloride, 712
  oxide, 711
  sulfide, 711
Stannous chloride, 711
  hydroxide, 710
  oxide, 710
  sulfide, 711
Starch, 597, 601
  test for iodine, 342
Stassfurt deposits, 389
Stearin, 588
Steel, 736–741
  alloys, 741
  Bessemer, 737
  case hardened, 740
  crucible, 739
  deoxidizers, 737
  hardening and tempering, 740
  open hearth process, 738
Stellite, 722, 745
Stibine, 524
Stibnite, 523
Stoneware, 704
Storage battery, 638
Streptomycin, 619
Strontianite, 654
Strontium, 654, 656
  compounds, 667
Strychnine, 619
Stucco, 659
Styrene, 610
Substance, 15
  allotropic forms, 238
Sucrose, 599
Sugar, 597–600
  beet, 599
  cane, 599
  fermentation, 584
  invert, 599
  maple, 599
  reducing, 598
Sugar of lead, 716
Sulfadiazine, 619
Sulfa drugs, 618
Sulfanilamide, 619
Sulfapyridine, 619
Sulfathiazole, 619
Sulfides, precipitation, 460
Sulfonamides, 619
Sulfur, 491–507
  acids, 498–506
  allotropic forms, 493
  compounds, 495–507
  dioxide, 497
  lambda and mu, 494
  milk of, 496
  molecular structure, 493
  monochloride, 308
  monoclinic, 493
  occurrence, 491
  oxides, 497
  plastic, 494
  polysulfides, 497
  production, 491

Sulfur,
properties, 493–495
rhombic, 493
sulfides, 496
sulfuryl chloride, 498
trioxide, 499
uses, 494
Sulfur family, 491–508
Sulfuric acid, 499–506
chemical properties, 504
concentration, 502
production, 500
properties, 500
uses, 505
Sulfur well, 492
Superphosphate, 518
Supersaturation, 206
Surface tension, 174
Suspensoid, 547
Sylvanite, 683
Sylvite, 389
Symbols, elements, 23, 46, 139
System, colloidal, 545

Talc, 534, 654
Tallow, 588
Tannin, 743
Tantalite, 721
Tantalum, 721
Tantiron, 531
Tar, coal, 572
Technetium, 279, 730
Tellurium, 507–508
Temperature, absolute, 91
Centigrade, 11
critical, 102
equilibrium, effect upon, 431
eutectic, 647
Fahrenheit, 11
ionization, effect upon, 411
kindling, 78
rate of reaction, effect upon, 80, 419
solubility, effect upon, 191
standard condition, 93
vapor pressure, effect upon, 172, 752
volume of gas, relation to, 91
Thallium, 705
Theory, 3
Thermit process, 645
Thermochemical equations, 626
Thermochemistry, 625–627
Thermometer, 11
Thermoneutrality, 405
Thermoplastics, 611
Thermo-setting plastics, 611
Thiamin, 606
Thioarsenite and arsenate, 523
Thiokol, 611
Thomson, 259, 271
Thorite, 718
Thorium, 706, 718
series of radioactive elements, 252
Thyroxine, 620
Time, units of, 12
Tin, 708–712
alpha and beta, 711
black, 709
compounds, 710
disease, 709
gray, 709
metallurgy, 708
metastannic acid, 711
Tin,
ores, 708
plate, 709
properties, 709
stone, 708
stream, 708
thio-salts, 711
uses, 709
white, 709
Tincture, iodine, 342
Tires, manufacture, 577
Titanium, 541
compounds, 542
dioxide, 542
Titration, 451
Tocopherol, 606
Toluene, 487, 567, 571
Topaz, 697
Tracer elements, 280
Transuranium elements, 283
Travers, 314
Tridymite, 533
Trinitrophenol, 487
Trinitrotoluene, 487, 595
Triple bonds, 570
Tritium, 115
Trona, 381
Trypsin, 605
Tungsten, 726
Turnbull's blue, 714
Turquoise, 697
Tyndall effect, 548
Type metal, 524, 709

Ultrafilter, 551
Ultramarine, 705
Undercooling, 168
Units, electrical, 628
measurement, 11–12
Uranium, 244, 727
hexafluoride, 283
isotopes, 281
series of radioactive elements, 250
Uranyl salts, 728
Urea, 558, 605

Valence, 58, 133
electrons, 58
metallic, 641
Valence numbers, 58
determination, 134–135
elements in periodic table, 275
radicals and ions, 143
transitional elements, 272
writing equations, use in, 148
writing formulas, use in, 142
Valentine, 500
Vanadium, 720
Vapor pressure, 171, 195, 752
aqueous, liquids, 171
mixture of liquids, 195
solids, 173
Vat dyes, 622
Velocity of reaction, 419
constant, 423
Venetian red, 743
Ventilation, 318
Vinegar, 587
Vinyl plastics, 615
Viscose process, 616
Vitamins, 605

Vitriol, blue, 676
green, 743
oil of, 500
white, 689
Volt, 629
Voltage, decomposition, 407
Volume of gas, relation to pressure, 89
relation to temperature, 91
Vulcanization, rubber, 577
Vulcanized fiber, 603

Wall board, 662
War gases, 336
Washing soda, 383
Water, 164–185
chemical properties, 180
chlorine, 331
chlorine treatment, 335
composition, 30, 166
crystallization, 183
density, 167
dielectric constant, 214
dipoles, 214
electrolysis, 66
formula, 140
freezing point, 167
hardness, 176, 301, 305, 592, 660, 663
impurities, 175
ionization, 413
ionization constant, 414
lithia, 391
mineral, 176
molecular structure, 154
natural, 175
occurrence, 165
oxidation by, 181
permanent hardness, 663
pH, 445
production, 165
properties, 166
purification, 176–178
reaction with metals, 108
reactions with oxides and salts, 180
softness, 663
solution of ionic compounds in, 214
solvent action, 167, 214
stability, 180
temporary hardness, 663
vapor pressure, 171, 752
Water gas, 111, 576
Water glass, 535
Water vapor, 317
Watt, 629
Wave length, 231
Weight, 9
Welding, 73
Welsbach gas mantles, 574, 706
White lead, 716
Whiting, 660
Willemite, 686
Wilson, 248
Wintergreen, 594
Witherite, 654
Wohler, 558
Wolframite, 726
Wood ashes, 390
Wood pulp, 499, 603
Wood's metal, 527
Wool, 615
Wrought iron, 736
Wulfenite, 725

Xenon, 268, 322
X-rays, 230
used to determine crystal structure, 238
X-ray spectra, 234
used to determine atomic numbers, 235
Xylene, 571

Yeast, 584, 600

Zeolites, 537, 664
Zero, absolute, 91
Centigrade and Fahrenheit, 11
Zinc, 686
chloride, 689
hydrous oxide, 689
hydroxide, 688
metallurgy, 686
ores, 686
oxide, 577, 688
properties, 687, 690
spelter, 687
sulfate, 689
test, 690
uses, 688, 690
white, 688
Zinc blende, 491
Zincite, 686
Zirconium, 542
Zymase, 584, 600